



Universidade de Santiago de Compostela

Instituto de Cerámica de Galicia

# Estudio del templado químico por intercambio iónico de vidrios sódico-cálcicos comerciales

Memoria presentada por

Joaquín Diéguez Novoa

para optar al grado de doctor por la

Universidade de Santiago de Compostela

Santiago de Compostela, 2010





**AFICEGA**  
*Asociación para el Fomento  
de la Investigación Cerámica  
en Galicia*

**INSTITUTO DE CERÁMICA DE GALICIA**  
Maestre Mateo, s/n  
Campus Sur  
15706 Santiago de Compostela  
Tel. 981 563 100 ext. 16870, Fax 981 564 242  
Correo electrónico: [cesec@usc.es](mailto:cesec@usc.es)  
[www.icg.edu.es](http://www.icg.edu.es)



D. Francisco Guitián Rivera, director del Instituto de Cerámica de Galicia y profesor titular del Departamento de Edafoloxía e Química Agrícola de la Universidade de Santiago de Compostela

## CERTIFICO

Que la presente memoria titulada “Estudio del templado químico por intercambio iónico de vidrios sódico-cálcicos comerciales”, que para aspirar al título de doctor por la Universidade de Santiago de Compostela presenta D. Joaquín Diéguez Novoa, ha sido realizada en el Instituto de Cerámica de Galicia bajo mi dirección.

Y considerando que representa trabajo de tesis, autorizo su lectura y defensa pública en la Universidade de Santiago de Compostela.

Para que así conste, expido este certificado en Santiago de Compostela, a 22 de enero de 2010.

Francisco Guitián Rivera

Director del Instituto de Cerámica de Galicia



Aos meus pais,  
que sempre me deron liberdade e apoio para  
escoller o meu propio camiño;  
e aos meus mellores amigos,  
Sara, Esther e Germam,  
que sempre están nos momentos de dificultade,  
os cales ao longo desta tese non foron poucos



La amistad verdadera [se basa] sobre  
el carácter y las virtudes de los que son iguales entre sí.

Son esos los que se suelen buscar y encontrar.  
En la medida en que son buenos buscan el bien el uno para el otro.

Tales amistades son raras, hay pocos hombres así.

Tal cosa requiere tiempo y trato,  
hasta que cada uno se haya mostrado digno de cariño  
y la confianza se haya confirmado...

(Extracto de la *Ética a Nicómaco*.

Libros I y VI de Aristóteles)





## **Agradecementos**

En primeiro lugar, quero agradecerlle ao profesor Francisco Guitián Rivera que espertase en min a curiosidade sobre a ciencia e tecnoloxía de materiais, que me dese a oportunidade de traballar no Instituto de Cerámica de Galicia e a súa dirección na realización desta tese.

En segundo lugar, o meu agradecemento a todos os compañeiros do Instituto (aos que están agora e aos que estiveron nalgún momento), así como a esas persoas que pasan por aquí de forma intermitente; dáme medo esquecerme dalgún xa que todos me axudastes e con todos o pasei ben (sobre todo na hora do café e en todas as festas que fixemos!). Grazas Alfredo, Rubén, Déborah, Víctor, Carmen Cerecedo, Mónica, Paula, Pablo, Mar, Esther, Jorge, Álvaro, Bea, Susana, Carmen, Manu, Marcos, Miguel, Jaime, Alo, Antonio, Álvaro (Ferroatlántica), Gabi, Maribel, Pili e Mercedes.

Esta tese non sería posible sen os meus amigos, teño moitos e bos e síntome afortunado, que sempre están dispostos a apoiarme, a sufrir e aledarse comigo. Grazas Sara, Esther, Germam, Óscar, Anti, Isa, David, Jose, Jaime, Gabi, Serxio, Maxi, Luís, Chelo...

Por último desexo agradecer o apoio incondicional da miña familia en todo o que fago, aínda que en ocasións non o entendan.



## I. ÍNDICES



<b>II. ÍNDICES</b>	<b>11</b>
<b>III. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS</b>	<b>33</b>
<b>IV. INTRODUCCIÓN</b>	<b>39</b>
<b>1. HISTORIA DEL VIDRIO</b>	<b>41</b>
<b>2. DEFINICIONES</b>	<b>50</b>
<b>3. NATURALEZA VÍTREA</b>	<b>51</b>
<b>4. ESTRUCTURA DE LOS VIDRIOS</b>	<b>57</b>
4.1. Modelos estructurales	57
4.1.1. Teoría del retículo al azar	57
4.1.2. Teoría de los cristalitos	59
4.1.3. Estudios de <i>X-ray scattering</i> de Warren	59
4.1.4. Teoría polímero-cristalina	60
4.2. Estructuras de algunos vidrios	60
4.2.1. Vidrios de silicato	61
4.2.2. Vidrios de borato	62
4.2.3. Vidrios de fosfato	63
4.3. Las reglas de Dietzel	63
<b>5. MATERIAS PRIMAS Y PROCESOS DE FABRICACIÓN</b>	<b>65</b>
5.1. Materias primas	65
5.1.1. Vitrificantes o formadores de red	65
5.1.1.1. La sílice ( $\text{SiO}_2$ )	65
5.1.1.2. El anhídrido bórico ( $\text{B}_2\text{O}_3$ )	66
5.1.1.3. Otros vitrificantes	67
5.1.2. Fundentes o modificadores de red	67
5.1.3. Estabilizantes	68
5.1.4. Componentes secundarios	70
5.1.5. Composiciones de algunos vidrios industriales	70
5.1.6. El vidrio sódico-cálcico	70

5.2. Procesos de fabricación.....	72
5.2.1. Preparación de la masa vítrea.....	72
5.2.2. Producción de piezas de vidrio.....	73
5.2.2.1. Procedimientos de conformación y moldeo.....	73
5.2.2.1.1. Fabricación de vidrio hueco.....	73
5.2.2.1.2. Fabricación de vidrio plano.....	74
5.2.2.2. Enfriamiento y recocido del vidrio.....	76
<b>6. PROPIEDADES.....</b>	<b>79</b>
6.1. Viscosidad.....	79
6.2. Densidad.....	80
6.3. Propiedades mecánicas.....	80
6.3.1. Elasticidad.....	80
6.3.2. Resistencia mecánica.....	82
6.3.2.1. Resistencia mecánica teórica y real.....	82
6.3.2.2. Fractura.....	85
6.3.2.3. Procedimientos para aumentar la resistencia mecánica del vidrio.....	86
6.3.2.3.1. Templado térmico.....	86
6.3.2.3.2. Templado químico.....	88
6.3.2.3.2.1. Intercambio de iones de la superficie del vidrio por otros de mayor tamaño.....	88
6.3.2.3.2.1.1. Intercambio iónico.....	91
6.3.3. Dureza.....	94
6.4. Propiedades ópticas.....	95
6.4.1. Reflexión.....	95
6.4.2. Refracción.....	96
6.4.3. Absorción.....	97
6.4.4. Transmisión.....	98
6.4.5. Birrefringencia.....	98

6.5. Propiedades térmicas.....	99
6.5.1. Calor específico.....	99
6.5.2. Conductividad térmica.....	100
6.5.3. Dilatación térmica.....	101
6.5.4. Resistencia al choque térmico.....	102
6.6. Propiedades eléctricas.....	102
6.6.1. Conductividad.....	103
6.6.2. Constante dieléctrica.....	104
6.7. Resistencia química.....	104
<b>V. REFUERZO DE VIDRIOS MEDIANTE INTERCAMBIO IÓNICO: ESTADO DEL ARTE.....</b>	<b>107</b>
1. INTRODUCCIÓN.....	109
2. PUBLICACIONES CIENTÍFICAS.....	110
2.1. Patentes.....	114
2.1.1. Diseño de composiciones de vidrio plano.....	114
2.1.2. Templado de recipientes.....	117
2.1.3. Otras patentes.....	118
2.2. <i>Papers</i> y comunicaciones.....	120
<b>VI. MATERIALES Y MÉTODOS PARA REALIZAR EL INTERCAMBIO IÓNICO EN VIDRIOS SÓDICO-CÁLCICOS Y SU ANÁLISIS.....</b>	<b>125</b>
1. MATERIALES.....	127
1.1. Materias primas utilizadas.....	127
1.2. Montaje experimental.....	127
1.3. Procedimiento experimental.....	129

<b>2. MÉTODOS Y EQUIPOS DE ANÁLISIS</b>	<b>131</b>
2.1. Análisis químico	131
2.1.1. Espectroscopía de emisión ICP-OES ( <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i> )	131
2.1.2. Equipo ICP-OES	132
2.1.3. Preparación de las muestras	132
2.2. Medida de la resistencia a flexión	133
2.2.1. Máquina de ensayos Suzpecar ME-M/5	134
2.2.2. Preparación de las muestras	135
2.3. Corte de probetas	136
2.3.1. Equipo de corte. Sierra ISOMET™ 2000	136
2.4. Medida de la microdureza	136
2.4.1. Equipo de medida. Microdurómetro Matzuzawa MXT50	137
2.4.2. Preparación de las muestras	138
2.5. Medida del módulo de Young	138
2.5.1. Equipo de medida. Buzz-o-Sonic®	138
2.5.2. Preparación de las muestras	140
2.6. Medida de los perfiles de intercambio	140
2.6.1. Equipo para la medida de los perfiles de intercambio. Microscopio de barrido electrónico (SEM)	143
2.6.1.1. Equipo JEOL JSM-6400	144
2.6.2. Preparación de las muestras	144
2.6.2.1. Inclusión en resina de las muestras	145
2.6.2.2. Equipo y procedimiento de pulido	146
2.6.2.3. Metalización de las muestras	147
2.6.3. Procedimiento de medida del perfil de intercambio	147
2.7. Medida de la capa sometida a compresión	148
2.7.1. Equipo de medida. Microscopio óptico de luz polarizada	149



2.7.2. Preparación de las muestras.....	149
2.7.2.1. Equipo de pulido. Pulidora EXAKT D-2000.....	150
2.7.2.2. Procedimiento de pulido.....	150
2.7.3. Procedimiento de medida de la capa sometida a compresión.....	151
2.8. <i>Scattering</i> de rayos X.....	152
2.8.1. Equipo de <i>scattering</i> de rayos X.....	152
2.8.2. Procedimiento de medida.....	152
<b>VII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>155</b>
<b>1. RESULTADOS DE LABORATORIO.....</b>	<b>159</b>
1.1. Estudio de la estabilidad de las sales fundidas.....	161
1.2. Vidrio 1.....	163
1.2.1. Análisis químico.....	163
1.2.2. Propiedades mecánicas.....	163
1.2.2.1. Resistencia a flexión.....	164
1.2.2.2. Microdureza Knoop.....	169
1.2.2.3. Módulo de Young.....	174
1.2.3. Penetración iónica.....	177
1.2.4. Capa a compresión.....	180
1.3. Vidrio 2.....	183
1.3.1. Análisis químico.....	183
1.3.2. Propiedades mecánicas.....	184
1.3.2.1. Resistencia a flexión.....	184
1.3.2.2. Microdureza Knoop.....	189
1.3.2.3. Módulo de Young.....	194
1.3.3. Penetración iónica.....	196
1.3.4. Capa a compresión.....	198
1.4. Discusión de los resultados del estudio de los vidrios 1 y 2.....	200
1.4.1. Resistencia a flexión.....	200
1.4.2. Microdureza Knoop.....	209

1.4.3. Módulo de Young.....	216
1.4.4. Penetración iónica.....	220
1.4.5. Capa a compresión.....	222
1.5. Pretratamientos.....	227
1.5.1. Pretratamiento en baño de nitrato sódico.....	227
1.5.1.1. Resultados.....	228
1.5.1.2. Discusión.....	230
1.5.2. Pretratamientos de recocido.....	231
1.5.2.1. Resultados.....	231
1.5.2.2. Discusión.....	232
1.5.3. Pretratamiento en HCl.....	232
1.5.3.1. Resultados.....	232
1.5.3.2. Discusión.....	234
1.6. Tratamientos con variación de la temperatura de templado.....	235
1.6.1. Templado con variación de temperatura durante 6 horas.....	235
1.6.2. Templado con variación de temperatura durante 14 horas.....	238
1.6.3. Discusión.....	241
1.7. Influencia del espesor del vidrio.....	243
1.7.1. Resultados.....	243
1.7.2. Discusión.....	245
1.8. Estudio estructural mediante <i>scattering</i> de rayos X.....	248
1.8.1. Resultados.....	248
1.8.2. Discusión.....	251
1.9. Control de zonas de penetración.....	253
1.9.1. Resultados.....	253
1.9.2. Discusión.....	256
1.10. Estudio de la difusión iónica.....	257
1.10.1. Resultados.....	257
1.10.2. Discusión.....	266

<b>2. RESULTADOS INDUSTRIALES</b>	<b>269</b>
2.1. Introducción	271
2.2. Montaje	271
2.3. Ensayos industriales	273
2.4. Discusión	276
2.5. Proyecto del horno industrial	279
<b>VIII. RESUMEN Y CONCLUSIONES</b>	<b>281</b>
<b>IX. BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>289</b>
<b>X. APÉNDICES</b>	<b>299</b>
1. APÉNDICE 1. PROPIEDADES MECÁNICAS	301
2. APÉNDICE 2. <i>SCATTERING</i> DE RAYOS X	337
3. APÉNDICE 3. DIFUSIÓN IÓNICA	341

## CD

**Tesis**

**Apéndices Completos**

**Fotografías de la capa a copresión**

**Perfiles de intercambio**

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Comparación de la función de distribución radial de un hipotético material en estado gaseoso, líquido, vítreo y cristalino <sup>[13]</sup> .....	52
Figura 2. Variación del volumen específico (magnitud de primer orden) y del calor específico (segundo orden) en un vidrio en función de la temperatura <sup>[1]</sup> .....	53
Figura 3. Variación de magnitudes de primer y segundo orden en función de la temperatura en un mismo vidrio enfriado a velocidades diferentes <sup>[16]</sup> .....	55
Figura 4. Representación bidimensional de una red cristalina de SiO <sub>2</sub> (a) y de un retículo al azar (b) según Zachariasen <sup>[19]</sup> .....	58
Figura 5. Representación esquemática de la teoría de los cristalitos de Lebedev <sup>[21]</sup> . Los triángulos negros representan tetraedros de [SiO <sub>4</sub> ]. Las áreas sombreadas representan los cristalitos rodeados y unidos por zonas menos ordenadas <sup>[10]</sup> .....	59
Figura 6. Representación esquemática del retículo polímero-cristalino de un vidrio de composición Na <sub>2</sub> O·2SiO <sub>2</sub> . Los triángulos negros corresponden a tetraedros [SiO <sub>4</sub> ] y los círculos a iones Na <sup>+</sup> <sup>[1]</sup> .....	60
Figura 7. Grupo tetraédrico [SiO <sub>4</sub> ] .....	61
Figura 8. Representación de un grupo boroxol .....	62
Figura 9. Representación gráfica de las diferentes fases estables de la sílice con indicación de la temperatura de cambio de fase .....	65
Figura 10. Representación estructural de un vidrio sódico-cálcico .....	70
Figura 11. Diagrama del proceso para la producción de vidrio flotado .....	76
Figura 12. a) Gradiente térmico en una hoja plano paralela de vidrio de espesor "e", donde ΔT es la diferencia máxima de temperatura entre la superficie del vidrio y el interior. b) Distribución de tensiones originadas por la desaparición rápida de dicho gradiente <sup>[1]</sup> .....	78
Figura 13. Diagrama tensión-deformación que muestra el comportamiento del vidrio <sup>[12]</sup> .....	81
Figura 14. Diagrama de variación de las fuerzas de cohesión en función de la distancia interatómica <sup>[1]</sup> .....	82
Figura 15. Esquema de una microfisura elíptica que muestra la formación de la tensión máxima en el punto de mínimo radio de curvatura al aplicar una tensión σ perpendicular a su semieje mayor .....	84
Figura 16. Representación del intercambio iónico entre los iones de sodio de la superficie de un vidrio de silicato sódico con los iones de potasio procedentes de una sal fundida en la que está inmerso el vidrio <sup>[33]</sup> .....	89
Figura 17. Distribución de tensiones en un vidrio templado químicamente de forma esquemática <sup>[10]</sup> y mediante polariscopio equipado con compensador Babinet <sup>[34]</sup> .....	90
Figura 18. Zona de intercambio iónico vidrio-sal fundida. Donde C <sub>0</sub> es la concentración de equilibrio justo en la interfase. Se puede observar el perfil de concentración del ión de cambio que penetra en el vidrio C(x,t) .....	93
Figura 19. Representación gráfica de lo que ocurre cuando un haz de luz de intensidad I <sub>0</sub> incide sobre un medio transparente como el vidrio, donde d es el espesor del vidrio; I <sub>r</sub> la intensidad de radiación reflejada; I <sub>a</sub> la intensidad de radiación absorbida y I <sub>t</sub> la intensidad de radiación transmitida .....	95
Figura 20. Probetas de vidrio para tratamiento con las dimensiones de trabajo escogidas .....	128
Figura 21. Montaje experimental en el que se puede ver un esquema del horno con las resistencias (rojo), la cubeta de tratamiento con sal (gris), la tapa móvil (naranja) y el portavidrios con probetas de vidrio (azul) .....	129

Figura 22. Representación del ensayo a flexión a tres puntos (a) y cuatro puntos (b) para probetas prismáticas y cilíndricas.....	133
Figura 23. Montaje para el ensayo de flexión mediante tres puntos de apoyo en el equipo universal de ensayos Suzpecar MEN-103/5, con una probeta de vidrio de 125 x 30 x 3 mm y una separación de apoyos de 100 mm.....	135
Figura 24. Disposición de las probetas durante el ensayo a tres puntos. (a) La superficie cuyo borde tiene las marcas de serrado se dispone hacia abajo y proporciona los peores resultados de resistencia. (b) La superficie cuyo borde tiene las marcas de serrado se dispone hacia arriba y proporciona mejores resultados de resistencia.....	136
Figura 25. Detalle de las probetas usadas para la realización de las medidas del módulo de Young montadas sobre los soportes, percutor y micrófono (a). Montaje con probeta, soportes, percutor y micrófono conectado a un ordenador con el software Buzz-o-sonic® (b).....	140
Figura 26. Vidrio sódico-cálcico. Interfase vidrio-resina. El vidrio muestra un corte que va desde la superficie pulida de la muestra hacia su interior.....	141
Figura 27. Mapa EDS que muestra la distribución de potasio en un vidrio sódico-cálcico comercial.....	141
Figura 28. Mapa EDS que muestra la distribución de potasio en un vidrio sódico-cálcico comercial sometido a intercambio iónico durante 6 horas a 400 °C en sal KNO <sub>3</sub> .....	141
Figura 29. Mapa EDS que muestra la distribución de sodio en un vidrio sódico-cálcico sometido a intercambio iónico durante 6 horas a 400 °C en sal KNO <sub>3</sub> .....	141
Figura 30. Mapa EDS que muestra la distribución de silicio en un vidrio sódico-cálcico sometido a intercambio iónico durante 6 horas a 400 °C en sal KNO <sub>3</sub> .....	142
Figura 31. Mapa EDS que muestra la distribución de calcio en un vidrio sódico-cálcico sometido a intercambio iónico durante 6 horas a 400 °C en sal KNO <sub>3</sub> .....	142
Figura 32. Perfiles de la concentración de iones de potasio y sodio en función de la distancia a la superficie en un vidrio cambiado iónicamente 6 horas a 400 °C en KNO <sub>3</sub> fundido.....	142
Figura 33. Comparación de los perfiles de concentración de iones de sodio (rojo) y potasio (azul) en función de la distancia a la superficie en un vidrio cambiado iónicamente 6 horas a 400 °C en KNO <sub>3</sub> fundido.....	143
Figura 34. Corte de la pieza para observar mediante microscopía electrónica de barrido, a partir de un vidrio intercambiado, en la parte superior de la figura. La superficie en color azul más oscuro es la destinada a ser pulida. En la parte inferior de la imagen se ve la zona de medida de perfiles de concentración en la nueva superficie cortada una vez pulida y metalizada.....	145
Figura 35. Capa sometida a tensiones de compresión en un vidrio sódico-cálcico que ha sido tratado por intercambio iónico durante 6 horas a 400 °C en KNO <sub>3</sub> . Imagen obtenida mediante un microscopio óptico de luz polarizada con la lámina a 45° respecto a los nicols.....	148
Figura 36. Capa sometida a tensiones de compresión en un vidrio sódico-cálcico que ha sido tratado por intercambio iónico durante 6 horas a 440 °C en KNO <sub>3</sub> . Imagen obtenida mediante un microscopio óptico de luz polarizada con la lámina a 45° respecto a los nicols.....	149
Figura 37. Corte de la probeta para su análisis en el que se muestra la sección cortada y la superficie que se va a pulir. La figura inferior muestra la probeta cortada y pulida sometida a luz polarizada; en gris se distingue la zona sometida a tensión de compresión.....	150
Figura 38. Capa sometida a tensiones de compresión en un vidrio sódico-cálcico que ha sido tratado por intercambio iónico durante 12 horas a 400 °C en KNO <sub>3</sub> . Imagen obtenida mediante un microscopio óptico de luz polarizada con la lámina a 45° respecto a los nicols y sobreexposición de luz.....	151
Figura 39. Representación gráfica de las muestras de vidrio sometidas a <i>scattering</i> de rayos X.....	153, 248
Figura 40. Difractograma del nitrato potásico empleado.....	161

Figura 41. ATD-TG del nitrato potásico empleado.....	161
Figura 42. Gráfica que representa los resultados medios de resistencia a flexión (MPa) y las barras de error correspondientes a la desviación estándar para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ a 400 °C durante un tiempo entre 1 y 24 horas.....	165
Figura 43. Gráfica que representa los resultados medios de resistencia a flexión (MPa) y las barras de error correspondientes a la desviación estándar para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ a 420 °C durante un tiempo entre 1 y 24 horas.....	165
Figura 44. Gráfica que representa los resultados medios de resistencia a flexión (MPa) y las barras de error correspondientes a la desviación estándar para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ a 440 °C durante un tiempo entre 1 y 24 horas.....	166
Figura 45. Gráfica que representa los resultados medios de resistencia a flexión (MPa) y las barras de error correspondientes a la desviación estándar para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ a 460 °C durante un tiempo entre 1 y 24 horas.....	166
Figura 46. Gráfica que representa los resultados medios de resistencia a flexión (MPa) y las barras de error correspondientes a la desviación estándar para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ a 480 °C durante un tiempo entre 1 y 24 horas.....	167
Figura 47. Gráfica que representa los resultados medios de resistencia a flexión (MPa) y las barras de error correspondientes a la desviación estándar para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ a 360 °C durante un tiempo entre 6 y 72 horas.....	168
Figura 48. Gráfica que representa los resultados medios de resistencia a flexión (MPa) y las barras de error correspondientes a la desviación estándar para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ a 380 °C durante un tiempo entre 6 y 72 horas.....	168
Figura 49. Gráfica que representa la media de microdureza Knoop y la desviación estándar para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ a 400 °C durante un tiempo entre 1 y 24 horas.....	170
Figura 50. Gráfica que representa la media de microdureza Knoop y la desviación estándar para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ a 420 °C durante un tiempo entre 1 y 24 horas.....	170
Figura 51. Gráfica que representa la media de microdureza Knoop y la desviación estándar para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ a 440 °C durante un tiempo entre 1 y 24 horas.....	171
Figura 52. Gráfica que representa la media de microdureza Knoop y la desviación estándar para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ a 460 °C durante un tiempo entre 1 y 24 horas.....	171
Figura 53 Gráfica que representa la media de microdureza Knoop y la desviación estándar para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ a 480 °C durante un tiempo entre 1 y 24 horas.....	172
Figura 54. Gráfica que representa la media de microdureza Knoop y la desviación estándar para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ a 360 °C durante un tiempo entre 6 y 72 horas.....	173
Figura 55. Gráfica que representa la media de microdureza Knoop y la desviación estándar para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ a 380 °C durante un tiempo entre 6 y 72 horas.....	173
Figura 56. Gráfica que representa los valores del módulo de Young para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ a temperaturas entre 400 °C y 480 °C durante tiempos de tratamiento comprendidos entre 1 y 24 horas.....	175
Figura 57. Gráfica que representa los valores del módulo de Young para muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico a temperaturas entre 360 °C y 380 °C durante tiempos de tratamiento comprendidos entre 6 y 72 horas.....	176

Figura 58. Gráfica que representa los valores de la penetración iónica en $\mu\text{m}$ para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ a temperaturas entre 400 °C y 480 °C durante tiempos de tratamiento comprendidos entre 1 y 24 horas.....	178
Figura 59. Gráfica que representa los valores de la penetración iónica en $\mu\text{m}$ para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico a 360 °C y 380 °C durante tiempos de tratamiento entre 6 y 72 horas.....	179
Figura 60. Gráfica que representa los valores del espesor de la capa de compresión en $\mu\text{m}$ para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ a temperaturas entre 400 °C y 480 °C durante tiempos de tratamiento comprendidos entre 1 y 24 horas.....	181
Figura 61. Gráfica que representa los valores de la capa a compresión en $\mu\text{m}$ para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico a temperaturas entre 360 °C y 380 °C durante tiempos de tratamiento entre 6 y 72 horas.....	182
Figura 62. Gráfica que representa la media de resistencia a flexión (MPa) y la desviación estándar para las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ a 360 °C durante un tiempo entre 1 y 72 horas.....	185
Figura 63. Gráfica que representa la media de resistencia a flexión (MPa) y la desviación estándar para las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ a 380 °C durante un tiempo entre 1 y 72 horas.....	186
Figura 64. Gráfica que representa la media de resistencia a flexión (MPa) y la desviación estándar para las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ a 400 °C durante un tiempo entre 1 y 72 horas.....	186
Figura 65. Gráfica que representa la media de resistencia a flexión (MPa) y la desviación estándar para las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ a 420 °C durante un tiempo entre 1 y 72 horas.....	187
Figura 66. Gráfica que representa la media de resistencia a flexión (MPa) y la desviación estándar para las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ a 440 °C durante un tiempo entre 1 y 24 horas.....	187
Figura 67. Gráfica que representa la media de resistencia a flexión (MPa) y la desviación estándar para las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ a 460 °C durante un tiempo entre 1 y 12 horas.....	188
Figura 68. Gráfica que representa la media de resistencia a flexión (MPa) y la desviación estándar para las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ a 480 °C durante un tiempo entre 1 y 12 horas.....	188
Figura 69. Gráfica que representa la media de la microdureza Knoop y la desviación estándar para las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ a 360 °C durante un tiempo entre 1 y 72 horas.....	190
Figura 70. Gráfica que representa la media de la microdureza Knoop y la desviación estándar para las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ a 380 °C durante un tiempo entre 1 y 72 horas.....	190
Figura 71. Gráfica que representa la media de la microdureza Knoop y la desviación estándar para las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ a 400 °C durante un tiempo entre 1 y 72 horas.....	191
Figura 72. Gráfica que representa la media de la microdureza Knoop y la desviación estándar para las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ a 420 °C durante un tiempo entre 1 y 72 horas.....	191
Figura 73. Gráfica que representa la media de la microdureza Knoop y la desviación estándar para las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ a 440 °C durante un tiempo entre 1 y 24 horas.....	192
Figura 74. Gráfica que representa la media de la microdureza Knoop y la desviación estándar para las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ a 460 °C durante un tiempo entre 1 y 12 horas.....	192
Figura 75. Gráfica que representa la media de la microdureza Knoop y la desviación estándar para las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ a 480 °C durante un tiempo entre 0,5 y 12 horas.....	193
Figura 76. Gráfica que representa los valores del módulo de Young para las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ en el intervalo de temperaturas de 360° C a 480 °C durante tiempos de tratamiento comprendidos entre 1 y 12 horas.....	195

Figura 77. Gráfica que representa los valores del módulo de Young para las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ en el intervalo de temperaturas de 360 °C a 480 °C durante tiempos de tratamiento comprendidos entre 12 y 72 horas.....	195
Figura 78. Gráfica que representa los valores de la penetración iónica ( $\mu\text{m}$ ) para las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ en el intervalo de temperaturas de 360 °C a 480 °C durante tiempos de tratamiento comprendidos entre 0 y 12 horas.....	197
Figura 79. Gráfica que representa los valores de la penetración iónica ( $\mu\text{m}$ ) para las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ en el intervalo de temperaturas de 360 °C a 480 °C durante tiempos de tratamiento comprendidos entre 12 y 72 horas.....	197
Figura 80. Gráfica que representa los valores del espesor de la capa sometida a compresión ( $\mu\text{m}$ ) para el vidrio 2 tratado mediante intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ en el intervalo de temperaturas de 360 °C a 480 °C durante tiempos de tratamiento comprendidos entre 0,5 y 12 horas.....	199
Figura 81. Gráfica que representa los valores del espesor de la capa sometida a compresión ( $\mu\text{m}$ ) para el vidrio 2 tratado mediante intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ en el intervalo de temperaturas de 360 °C a 480 °C durante tiempos de tratamiento comprendidos entre 12 y 72 horas.....	199
Figura 82. Gráfica que representa los resultados medios de resistencia a flexión a tres puntos (MPa) para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ a temperaturas comprendidas entre 400 °C y 480 °C durante un tiempos de tratamiento de entre 1 y 24 horas.....	200
Figura 83. Gráfica que representa los resultados medios de resistencia a flexión (MPa) para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ a temperaturas entre 360 °C y 380 °C durante un tiempo de entre 6 y 72 horas.....	201
Figura 84. Representación de la resistencia a flexión con respecto a la raíz cuadrada del tiempo en min para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ en cada una de las temperaturas de trabajo entre 360 °C y 480 °C.....	202
Figura 85. Representación gráfica de la resistencia a flexión (MPa) para las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ a temperaturas entre 360 °C y 480 °C y con tiempos de tratamiento entre 0 y 6 horas.....	203
Figura 86. Representación gráfica de la resistencia a flexión (MPa) para las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ a temperaturas entre 360 °C y 480 °C y con tiempos de tratamiento entre 6 y 72 horas.....	203
Figura 87. Representación de la resistencia a flexión con respecto a la raíz cuadrada del tiempo en min para las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ en cada una de las temperaturas de trabajo entre 360 °C y 460 °C.....	204
Figura 88. Representación de la comparativa de la resistencia a flexión (MPa) entre los vidrios 1 y 2 para las muestras sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ con respecto al tiempo de tratamiento (h) para una temperatura de trabajo de 360 °C.....	205
Figura 89. Representación de la comparativa de la resistencia a flexión (MPa) entre los vidrios 1 y 2 para las muestras sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ con respecto al tiempo de tratamiento (h) para una temperatura de trabajo de 380 °C.....	205
Figura 90. Representación de la comparativa de la resistencia a flexión (MPa) entre los vidrios 1 y 2 para las muestras sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ con respecto al tiempo de tratamiento (h) para una temperatura de trabajo de 400 °C.....	206
Figura 91. Representación de la comparativa de la resistencia a flexión (MPa) entre los vidrios 1 y 2 para las muestras sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ con respecto al tiempo de tratamiento (h) para una temperatura de trabajo de 420 °C.....	206



Figura 92. Representación de la comparativa de la resistencia a flexión (MPa) entre los vidrios 1 y 2 para las muestras sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ con respecto al tiempo de tratamiento (h) para una temperatura de trabajo de 440 °C.....	207
Figura 93. Representación de la comparativa de la resistencia a flexión (MPa) entre los vidrios 1 y 2 para las muestras sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ con respecto al tiempo de tratamiento (h) para una temperatura de trabajo de 460 °C.....	207
Figura 94. Representación de la comparativa de la resistencia a flexión (MPa) entre los vidrios 1 y 2 para las muestras sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ con respecto al tiempo de tratamiento (h) para una temperatura de trabajo de 480 °C.....	208
Figura 95. Gráfica que representa la microdureza Knoop para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ a temperaturas entre 400 °C y 480 °C durante un tiempo entre 1 y 24 horas.....	210
Figura 96. Gráfica que representa la media de microdureza Knoop para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ a temperaturas entre 360 °C y 380 °C durante un tiempo entre 6 y 72 horas.....	210
Figura 97. Representación gráfica de la microdureza Knoop para las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ a temperaturas entre 360 °C y 480 °C con tiempos de tratamiento entre 0 y 12 horas.....	211
Figura 98. Representación gráfica de la microdureza Knoop para las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ a temperaturas entre 360 °C y 480 °C con tiempos de tratamiento entre 12 y 72 horas.....	211
Figura 99. Representación de la comparativa de la resistencia a flexión (MPa) y la microdureza Knoop para las muestras de los vidrios 1 y 2 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ con respecto al tiempo de tratamiento (h) para una temperatura de trabajo de 360 °C.....	212
Figura 100. Representación de la comparativa de la resistencia a flexión (MPa) y la microdureza Knoop para las muestras de los vidrios 1 y 2 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ con respecto al tiempo de tratamiento (h) para una temperatura de trabajo de 380 °C.....	213
Figura 101. Representación de la comparativa de la resistencia a flexión (MPa) y la microdureza Knoop para las muestras de los vidrios 1 y 2 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ con respecto al tiempo de tratamiento (h) para una temperatura de trabajo de 400 °C.....	213
Figura 102. Representación de la comparativa de la resistencia a flexión (MPa) y la microdureza Knoop para las muestras de los vidrios 1 y 2 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ con respecto al tiempo de tratamiento (h) para una temperatura de trabajo de 420 °C.....	214
Figura 103. Representación de la comparativa de la resistencia a flexión (MPa) y la microdureza Knoop para las muestras de los vidrios 1 y 2 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ con respecto al tiempo de tratamiento (h) para una temperatura de trabajo de 440 °C.....	214
Figura 104. Representación de la comparativa de la resistencia a flexión (MPa) y la microdureza Knoop para las muestras de los vidrios 1 y 2 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ con respecto al tiempo de tratamiento (h) para una temperatura de trabajo de 460 °C.....	215
Figura 105. Representación de la comparativa de la resistencia a flexión (MPa) y la microdureza Knoop para las muestras de los vidrios 1 y 2 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ con respecto al tiempo de tratamiento (h) para una temperatura de trabajo de 480 °C.....	215
Figura 106. Representación de la comparativa de la resistencia a flexión (MPa) y el módulo de Young (GPa) para las muestras de los vidrios 1 y 2 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ con respecto al tiempo de tratamiento (h) para una temperatura de trabajo de 360 °C.....	216
Figura 107. Representación de la comparativa de la resistencia a flexión (MPa) y el módulo de Young (GPa) para las muestras de los vidrios 1 y 2 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ con respecto al tiempo de tratamiento (h) para una temperatura de trabajo de 380 °C.....	217

Figura 108. Representación de la comparativa de la resistencia a flexión (MPa) y el módulo de Young (GPa) para las muestras de los vidrios 1 y 2 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ con respecto al tiempo de tratamiento (h) para una temperatura de trabajo de 400 °C.....	217
Figura 109. Representación de la comparativa de la resistencia a flexión (MPa) y el módulo de Young (GPa) para las muestras de los vidrios 1 y 2 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ con respecto al tiempo de tratamiento (h) para una temperatura de trabajo de 420 °C.....	218
Figura 110. Representación de la comparativa de la resistencia a flexión (MPa) y el módulo de Young (GPa) para las muestras de los vidrios 1 y 2 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ con respecto al tiempo de tratamiento (h) para una temperatura de trabajo de 440 °C.....	218
Figura 111. Representación de la comparativa de la resistencia a flexión (MPa) y el módulo de Young (GPa) para las muestras de los vidrios 1 y 2 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ con respecto al tiempo de tratamiento (h) para una temperatura de trabajo de 460 °C.....	219
Figura 112. Representación de la comparativa de la resistencia a flexión (MPa) y el módulo de Young (GPa) para las muestras de los vidrios 1 y 2 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ con respecto al tiempo de tratamiento (h) para una temperatura de trabajo de 480 °C.....	219
Figura 113. Representación, para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ , de la penetración iónica ( $\mu\text{m}$ ) en función de la raíz cuadrada del tiempo de tratamiento ( $\text{min}^{0.5}$ ) para cada temperatura de trabajo. Se presenta un análisis lineal con sus coeficientes de regresión.....	220
Figura 114. Representación, para las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ , de la penetración iónica ( $\mu\text{m}$ ) en función de la raíz cuadrada del tiempo de tratamiento ( $\text{min}^{0.5}$ ) para cada temperatura de trabajo. Se presenta un análisis lineal con sus coeficientes de regresión.....	221
Figura 115. Representación, con independencia del vidrio templado en $\text{KNO}_3$ , de la penetración iónica ( $\mu\text{m}$ ) en función de la raíz cuadrada del tiempo de tratamiento ( $\text{min}^{0.5}$ ) para cada temperatura de trabajo. Se presenta un análisis lineal con sus coeficientes de regresión.....	221
Figura 116. Representación, para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ , del espesor de la capa sometida a compresión ( $\mu\text{m}$ ) en función de la raíz cuadrada del tiempo de tratamiento ( $\text{min}^{0.5}$ ) para cada temperatura de trabajo. Se presenta un análisis lineal con sus coeficientes de regresión.....	222
Figura 117. Representación, para las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ , del espesor de la capa sometida a compresión ( $\mu\text{m}$ ) en función de la raíz cuadrada del tiempo de tratamiento ( $\text{min}^{0.5}$ ) para cada temperatura de trabajo. Se presenta un análisis lineal con sus coeficientes de regresión.....	223
Figura 118. Representación, con independencia del vidrio tratado, del espesor de la capa a compresión ( $\mu\text{m}$ ) en función de la raíz cuadrada del tiempo de tratamiento ( $\text{min}^{0.5}$ ) para cada temperatura de trabajo. Se presenta un análisis lineal con sus coeficientes de regresión.....	223
Figura 119. Relación entre la penetración iónica ( $\mu\text{m}$ ) y el espesor de la capa a compresión ( $\mu\text{m}$ ) para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ en el intervalo de temperaturas comprendido entre 360 °C y 480 °C.....	225
Figura 120. Relación entre la penetración iónica ( $\mu\text{m}$ ) y el espesor de la capa a compresión ( $\mu\text{m}$ ) para las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ en el intervalo de temperaturas comprendido entre 360 °C y 480 °C.....	226
Figura 121. Perfil de intercambio del sodio al someter el vidrio 2 a un templado químico en nitrato sódico fundido durante 6 horas a 420 °C. Se observa que el potasio no sufre ningún cambio.....	228
Figura 122. Perfiles de intercambio al someter el vidrio 2, pretratado en un baño de nitrato sódico fundido durante 6 horas y 420 °C de temperatura, a un templado químico en nitrato potásico fundido durante 72 horas a 360 °C.....	229
Figura 123. Perfiles de intercambio al someter el vidrio 2, pretratado en un baño de nitrato sódico fundido durante 6 horas y 420 °C de temperatura, a un templado químico en nitrato potásico fundido durante 6 horas a 420 °C.....	229

Figura 124. Representación gráfica para cada uno de los ensayos del vidrio 2 sin pretratar y pretratado en una disolución de HCl 1N durante diferentes tiempos y el posterior templado en $\text{KNO}_3$ a 400 °C durante 6 horas.....	233
Figura 125. Perfiles de concentración del potasio en el vidrio 2 sometido a templado químico en $\text{KNO}_3$ en diferentes ciclos con variación de temperatura (1-6). Tiempo total del tratamiento, 6 horas.....	237
Figura 126. Perfiles de concentración del potasio en el vidrio 2 sometido a templado químico en $\text{KNO}_3$ en diferentes ciclos con variación de temperatura (1-6). Tiempo total del tratamiento, 14 horas.....	240
Figura 127. Perfiles de intercambio para el potasio donde a) corresponde a un tratamiento a temperatura fija de templado en $\text{KNO}_3$ de 420 °C durante 6 horas y b) al ciclo 5 de tratamiento de temperatura variable y tiempo total de 6 horas.....	241
Figura 128. Perfiles de intercambio para el potasio donde a) corresponde a un tratamiento a temperatura fija de 420 °C durante 24 horas y b) al ciclo 6 de tratamiento de temperatura variable y tiempo total de 14 horas.....	242
Figura 129. Variación de la resistencia a flexión (MPa) en vidrios <i>float</i> sódico-cálcicos de 2, 3, 4, 6 y 8 mm tratados mediante un proceso de intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ fundido a 420 °C durante 6 horas.....	245
Figura 130. a) Gradiente térmico en una hoja plano paralela de vidrio de espesor “e”, donde $\Delta T$ es la diferencia máxima de temperatura entre la superficie del vidrio y el interior. b) Distribución de tensiones originadas por la desaparición rápida de dicho gradiente <sup>[1]</sup> . c) Distribución de tensiones en un vidrio templado químicamente de forma esquemática <sup>[10]</sup> .....	246
Figura 131. Variación de la penetración iónica (micras) en vidrios <i>float</i> sódico-cálcicos de 2, 3, 4, 6 y 8 mm tratados mediante un proceso de intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ fundido a 420 °C durante 6 horas.....	247
Figura 132. Representación de los resultados de <i>scattering</i> de rayos X suavizados para el vidrio 2 sin tratar (negro-V2) y varios vidrios templados en $\text{KNO}_3$ a 420 °C con tiempos de tratamiento de 1 a 72 horas.....	249
Figura 133. Representación de los resultados de <i>scattering</i> de rayos X suavizados para el vidrio 2 sin tratar (negro-V2) y varios vidrios templados en $\text{KNO}_3$ a 420 °C con tiempos de tratamiento de 1 a 72 horas. Se ha determinado el área neta de la banda de amorfo. El círculo concéntrico representa el centro de gravedad y la flecha vertical la observación Máxima.....	249
Figura 134. Representación de los resultados de <i>scattering</i> de rayos X de muestras del vidrio 2 sin templar (negro) y sometidas a intercambio iónico durante 12 horas a diferentes temperaturas en $\text{KNO}_3$ . Se ha determinado el área y otros parámetros como el centro de gravedad (círculo concéntrico) y la observación máxima (flecha vertical).....	250
Figura 135. Imagen de la capa de átomos de oro aplicada sobre el vidrio 2 para ejercer de apantallamiento iónico.....	251
Figura 136. Imágenes de la capa de átomos de oro aplicada sobre el vidrio 2 al salir del baño de $\text{KNO}_3$ , todavía con sal adherida, fotografiada. Detalle observado con una lupa sobre una base negra.....	253
Figura 137. Imágenes de la interfase entre la zona apantallada y la no apantallada. En la primera (a) se presenta una microfotografía de la zona con la línea de barrido sobre ella y los perfiles de intercambio. En la segunda (b) aparecen los perfiles iónicos correspondientes al sodio y al potasio.....	254
Figura 138. Mapas EDS de la distribución de potasio (a) y de sodio (b) en la interfase entre la zona apantallada y la no apantallada.....	255
Figura 139. En la imagen (a) se observa el barrido hacia el interior de la muestra realizado en la parte apantallada. Le corresponden los perfiles de composición de la figura (c). En la imagen (b) se observa el barrido hacia el interior de la muestra realizado en la parte no apantallada. Le corresponden los perfiles de composición de la figura (d).....	255
Figura 140. Zona de intercambio iónico vidrio-sal fundida, donde $C_{BS}$ es la concentración de equilibrio justo en la interfase. Se puede observar el perfil de concentración del ión de cambio que penetra en el vidrio $C(x,t)$ .....	257

Figura 141. Representación de los perfiles de concentración en muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en nitrato potásico como variación de la concentración relativa en función de la distancia de penetración por la raíz cuadrada del tiempo de tratamiento $d/\sqrt{t}$ , para cada temperatura fija desde 400 °C a 480 °C.....	259
Figura 142. Representación de la variación del coeficiente de difusión en función de la distancia de penetración para cada temperatura de trabajo y tiempo de tratamiento de 1 hora en muestras del vidrio 1 que fueron sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ .....	259
Figura 143. Representación de la variación del coeficiente de difusión en función de la distancia de penetración para cada temperatura de trabajo y tiempo de tratamiento de 2 horas en muestras del vidrio 1 que fueron sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ .....	260
Figura 144. Representación de la variación del coeficiente de difusión en función de la distancia de penetración para cada temperatura de trabajo y tiempo de tratamiento de 4 horas en muestras del vidrio 1 que fueron sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ .....	260
Figura 145. Representación de la variación del coeficiente de difusión en función de la distancia de penetración para cada temperatura de trabajo y tiempo de tratamiento de 6 horas en muestras del vidrio 1 que fueron sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ .....	261
Figura 146. Representación de la variación del coeficiente de difusión en función de la distancia de penetración para cada temperatura de trabajo y tiempo de tratamiento de 8 horas en muestras del vidrio 1 que fueron sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ .....	261
Figura 147. Representación de la variación del coeficiente de difusión en función de la distancia de penetración para cada temperatura de trabajo y tiempo de tratamiento de 16 horas en muestras del vidrio 1 que fueron sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ .....	262
Figura 148. Representación de la variación del coeficiente de difusión en función de la distancia de penetración para cada temperatura de trabajo y tiempo de tratamiento de 24 horas en muestras del vidrio 1 que fueron sometidas a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ .....	262
Figura 149. Representación del coeficiente de difusión del K para cada temperatura en función de la distancia de penetración por la raíz cuadrada del tiempo de tratamiento $d/\sqrt{t}$ para cada una de las temperaturas de trabajo entre 400 °C y 480 °C. Se ajustan los datos experimentales a una función potencial para cada temperatura.....	263
Figura 150. Representación del coeficiente de difusión en función de la concentración de potasio presente en el vidrio para tratamientos de intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ a 400 °C.....	264
Figura 151. Representación del coeficiente de difusión en función de la concentración de potasio presente en el vidrio para tratamientos de intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ a 420 °C.....	264
Figura 152. Representación del coeficiente de difusión en función de la concentración de potasio presente en el vidrio para tratamientos de intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ a 440 °C.....	265
Figura 153. Representación del coeficiente de difusión en función de la concentración de potasio presente en el vidrio para tratamientos de intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ a 460 °C.....	265
Figura 154. Representación del coeficiente de difusión en función de la concentración de potasio presente en el vidrio para tratamientos de intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ a 480 °C.....	266
Figura 155. Imagen del contenedor de sales, el soporte y el mecanismo de inmersión/extracción del vidrio del primer montaje dentro del horno industrial de curvado de vidrio y tapa radiante de Vidriomoss SL.....	272
Figura 156. Imagen del contenedor de sales, el soporte y el mecanismo de inmersión/extracción del vidrio del primer montaje dentro del horno industrial de curvado de vidrio y tapa radiante de Vidriomoss SL.....	272
Figura 157. Imagen del contenedor de sales, el soporte y el mecanismo de inmersión/extracción del vidrio del segundo montaje dentro del horno industrial de curvado de vidrio y tapa radiante de Vidriomoss SL.....	273

Figura 158. Imagen de una pieza de vidrio templada en Vidriomoss SL montada para ser ensayada en la máquina de ensayos de las instalaciones del Instituto de Cerámica de Galicia .....	275
Figura 159. Imagen de una pieza de vidrio templada en Vidriomoss SL ensayada en la máquina de ensayos de las instalaciones del Instituto de Cerámica de Galicia.....	276
Figura 160. Esquema del horno industrial propuesto para el templado químico de vidrio para Vidriomoss SL .....	279

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composiciones de algunos vidrios industriales.....	69
Tabla 2. Composiciones de vidrios sódicos-cálcicos.....	71
Tabla 3. Datos de algunas propiedades de vidrios sódicos-cálcicos y condiciones en las que fueron medidas <sup>[13]</sup> .....	71
Tabla 4. Condiciones de trabajo del equipo de espectroscopía de emisión ICP/OES Varian Liberty 200.....	133
Tabla 5. Pasos del desbaste/pulido con especificaciones de discos, líquidos de pulido, tiempo y sentido de de giro del cabezal superior.....	147
Tabla 6. Condiciones de operación del metalizador Emitech K550®.....	147
Tabla 7. Parámetros de trabajo para la realización del <i>scattering</i> de rayos X.....	152
Tabla 8. Sales de potasio y su punto de fusión.....	157
Tabla 9. Pérdidas de peso por descomposición del KNO <sub>3</sub> al ser sometido a diferentes temperaturas durante un período de tiempo.....	162
Tabla 10. Composición del vidrio 1 analizada mediante ICP-OES.....	163
Tabla 11. Resultados medios de resistencia a flexión para muestras del vidrio 1 sin tratar.....	164
Tabla 12. Resultados medios de resistencia a flexión a tres puntos para muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico a temperaturas entre 400 °C y 480 °C durante tiempos de tratamiento entre 1 y 24 horas. Se indica también la desviación estándar.....	164
Tabla 13. Resultados medios de resistencia a flexión a tres puntos para muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en KNO <sub>3</sub> a temperaturas entre 360 °C y 380 °C durante tiempos de tratamiento entre 6 y 72 horas. Se indica también la desviación estándar.....	167
Tabla 14. Resultados medios de microdureza Knoop para muestras del vidrio 1 sin tratar.....	169
Tabla 15. Resultados medios de microdureza Knoop para muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en KNO <sub>3</sub> a distintas temperaturas entre 400 °C y 480 °C durante tiempos de tratamiento entre 1 y 24 horas. Se indica también la desviación estándar.....	169
Tabla 16. Resultados medios de microdureza Knoop para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en KNO <sub>3</sub> a temperaturas entre 360 °C y 380 °C durante tiempos de tratamiento entre 6 y 72 horas.....	172
Tabla 17. Resultados medios del módulo de Young para muestras del vidrio 1 sin tratar.....	174
Tabla 18. Resultados medios del módulo de Young (GPa) para muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico a temperaturas entre 400 °C y 480 °C durante tiempos de tratamiento entre 1 y 24 horas.....	174
Tabla 19. Resultados medios del módulo de Young (GPa) para muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico a temperaturas a 360 °C y 380 °C durante tiempos de tratamiento entre 6 y 72 horas.....	175
Tabla 20. Resultados de la penetración iónica en µm para muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico a temperaturas entre 400 °C y 480 °C durante tiempos de tratamiento entre 1 y 24 horas. El error cometido es de ± 0,5 µm para cada medida.....	177
Tabla 21. Resultados de la penetración iónica en µm para muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico a temperaturas entre 360 °C y 380 °C durante tiempos de tratamiento entre 6 y 72 horas. El error cometido es de ± 0,5 µm para cada medida.....	178
Tabla 22. Resultados medios del espesor de la capa a compresión en µm para muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico a temperaturas entre 400 °C y 480 °C durante tiempos de tratamiento entre 1 y 24 horas. Se indica también la desviación estándar.....	180

Tabla 23. Resultados medios del espesor de la capa a compresión en $\mu\text{m}$ para muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico a temperaturas entre 360 °C y 380 °C durante tiempos de tratamiento entre 6 y 72 horas. Se indica también la desviación estándar.....	181
Tabla 24. Composición del vidrio 2 analizada mediante ICP-OES.....	183
Tabla 25. Resultados medios de resistencia a flexión para muestras del vidrio 2 sin tratar.....	184
Tabla 26. Resultados medios de las medidas de resistencia a flexión (MPa) realizadas a muestras del vidrio 2 sometidas a tratamientos de intercambio iónico a temperaturas entre 360 °C y 480 °C con tiempos de tratamiento de 0,5 a 72 horas. Se indica también la desviación estándar.....	184
Tabla 27. Resultados medios de microdureza Knoop para muestras del vidrio 2 sin tratar.....	189
Tabla 28. Resultados medios de las medidas de microdureza Knoop realizadas a muestras del vidrio 2 sometidas a tratamientos de intercambio iónico a temperaturas entre 360 °C y 480 °C con tiempos de tratamiento de 0,5 a 72 horas. Se incluye también la desviación estándar.....	189
Tabla 29. Resultados medios del módulo de Young para muestras del vidrio 2 sin tratar.....	194
Tabla 30. Resultados medios de las medidas del módulo de Young (GPa) realizadas a muestras del vidrio 2 sometidas a tratamientos de intercambio iónico a temperaturas entre 360 °C y 480 °C con tiempos de tratamiento de 0,5 a 72 horas.....	194
Tabla 31. Resultados de las medidas de la penetración iónica realizadas a muestras del vidrio 2 sometidas a tratamientos de intercambio iónico a temperaturas entre 360 °C y 480 °C con tiempos de tratamiento de 0,5 a 72 horas. El error de cada medida es $\pm 0,5 \mu\text{m}$ .....	196
Tabla 32. Resultados de las medidas de la capa sometida a compresión realizadas a muestras del vidrio 2 sometidas a tratamientos de intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ en el intervalo de temperaturas entre 360 °C y 480 °C con tiempos de tratamiento de 0 a 72 horas. Se presenta también la desviación estándar.....	198
Tabla 33. Propiedades mecánicas del vidrio 2 tratado en $\text{NaNO}_3$ durante 6 horas a 420 °C.....	228
Tabla 34. Resultados de resistencia a flexión a 3 puntos (MPa), microdureza Knoop, módulo de Young (GPa) y penetración iónica ( $\mu\text{m}$ ) para cada uno de los ensayos de pretratamiento en nitrato sódico durante 6 horas a 420 °C y posterior tratamiento en nitrato potásico de muestras del vidrio 2.....	229
Tabla 35. Resultados de resistencia a flexión a 3 puntos (MPa), microdureza Knoop, módulo de Young (GPa) y penetración iónica ( $\mu\text{m}$ ) para cada uno de los ensayos del vidrio 2 con o sin pretratamiento en nitrato sódico durante 6 horas a 420 °C y posterior tratamiento en nitrato potásico.....	230
Tabla 36. Resultados de resistencia a flexión a 3 puntos (MPa), microdureza Knoop, módulo de Young (GPa) y penetración iónica ( $\mu\text{m}$ ) para cada uno de los ensayos de pretratamiento de recocido y posterior tratamiento en nitrato potásico del vidrio 2.....	231
Tabla 37. Resultados de resistencia a flexión a 3 puntos (MPa), microdureza Knoop, módulo de Young (GPa) y penetración iónica ( $\mu\text{m}$ ) para cada uno de los ensayos del vidrio 2 sin pretratar y pretratado en una disolución de HCl 1N durante diferentes tiempos y posterior templado en $\text{KNO}_3$ a 400 °C durante 6 horas.....	232
Tabla 38. Resultados de resistencia a flexión a 3 puntos (MPa), microdureza Knoop, módulo de Young (GPa) y penetración iónica ( $\mu\text{m}$ ) para cada ciclo térmico en los ensayos de 6 horas de duración en total para el vidrio 2 sometido a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ con temperatura de tratamiento variable.....	236
Tabla 39. Resultados de resistencia a flexión a 3 puntos (MPa), microdureza Knoop, módulo de Young (GPa) y penetración iónica ( $\mu\text{m}$ ) para cada ciclo térmico en los ensayos de 14 horas de duración en total para el vidrio 2 sometido a intercambio iónico en $\text{KNO}_3$ con temperatura de tratamiento variable.....	239

Tabla 40. Resultados de resistencia a flexión a 3 puntos (MPa), microdureza Knoop, módulo de Young (GPa) y penetración iónica ( $\mu\text{m}$ ) para los ensayos con vidrio de 2 mm de espesor templado a 420 °C en nitrato potásico .....	243
Tabla 41. Resultados de resistencia a flexión a 3 puntos (MPa), microdureza Knoop, módulo de Young (GPa) y penetración iónica ( $\mu\text{m}$ ) para los ensayos con vidrio de 4 mm de espesor templado a 420 °C en nitrato potásico .....	244
Tabla 42. Resultados de resistencia a flexión a 3 puntos (MPa), microdureza Knoop, módulo de Young (GPa) y penetración iónica ( $\mu\text{m}$ ) para los ensayos con vidrio de 6 mm de espesor templado a 420 °C en nitrato potásico .....	244
Tabla 43. Resultados de resistencia a flexión a 3 puntos (MPa), microdureza Knoop, módulo de Young (GPa) y penetración iónica ( $\mu\text{m}$ ) para los ensayos con vidrio de 8 mm de espesor templado a 420 °C en nitrato potásico .....	244
Tabla 44. Valores del análisis de las curvas de <i>scattering</i> de rayos X suavizadas correspondientes al vidrio 2 sin tratar y tratado a 420 °C durante tiempos de tratamiento comprendidos entre 1 y 72 horas.....	250
Tabla 45. Tabla donde se recogen los datos obtenidos al determinar el área de la banda entre $2\theta$ igual a 11,4° y $2\theta$ igual a 39,9° para las muestras del vidrio 2 templadas en $\text{KNO}_3$ durante 12 horas a diferentes temperaturas entre 360 °C y 480 °C .....	251
Tabla 46. Resultados medios de resistencia a flexión para vidrios de 2 mm de espesor tratados en Vidriomoss SL. Se indica el número de veces que se incrementa la resistencia inicial.....	274
Tabla 47. Resultados medios de resistencia a flexión para vidrios de 3 mm de espesor tratados en Vidriomoss SL. Se indica el número de veces que se incrementa la resistencia inicial. Los dos primeros ensayos corresponden a vidrios con una resistencia inicial de 56 MPa. Los seis últimos a vidrios con una resistencia inicial de 70 MPa.....	274
Tabla 48. Resultados medios de resistencia a flexión para vidrios de 4 mm de espesor tratados en Vidriomoss SL. Se indica el número de veces que se incrementa la resistencia inicial.....	275



## II. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS



En el año 2005, en colaboración con Vidriomoss SL, en el Instituto de Cerámica de Galicia surgió la idea de estudiar los procesos de cambio iónico en vidrios sódico-cálcicos comerciales para su aplicación en la industria del mueble, aplicaciones arquitectónicas específicas y en la náutica deportiva. Para ello, tras un estudio del estado del arte y de las posibilidades de investigación y aplicación de los vidrios templados químicamente, se solicitaron a finales de ese mismo año tres proyectos de investigación en colaboración con Vidriomoss SL a los departamentos de investigación, desarrollo e innovación tecnológica de la Xunta de Galicia, tres proyectos que fueron concedidos para el trienio 2006-2008 gracias a los cuales se pudo poner en marcha y realizar el presente trabajo. Los proyectos concedidos fueron estos:

- 2006/CE 105. Desarrollo de procedimientos y equipos para el templado químico de vidrios calco-sódicos.
- 2006/CG 572. Estudio del templado químico de vidrio para su aplicación a la industria del mueble y diseño de los equipos de producción.
- PGIDITDPI073. Implantación del proceso de templado químico de vidrios calco-sódicos en la empresa a escala piloto.

Los estudios de intercambio iónico en vidrios *float* sódico-cálcicos surgieron a finales de la década de los cincuenta, pero los problemas tecnológicos, los costes de operación y la competencia con el vidrio templado térmicamente provocaron que no tuviesen éxito industrial. Ahora bien, el germen de los procesos de cambio iónico derivó en el estudio de nuevas composiciones de vidrio, más adecuadas para la mejora de las propiedades mecánicas que confiere el cambio iónico al generar una capa que queda sometida a tensiones de compresión en la superficie del vidrio.

Así, durante las décadas siguientes la producción científica se centró en el diseño vidrios y el estudio de su comportamiento frente a diferentes cambios iónicos, mas sin olvidar del todo los vidrios sódico-cálcicos, que se habían convertido gracias al desarrollo del proceso *float* en los de uso común a nivel mundial. De esta forma se han desarrollado vidrios especiales tratados químicamente por intercambio iónico para helicópteros (especialmente los destinados a combate), para trenes, aviones e incluso para los transbordadores espaciales.

En los últimos años el interés por aplicar el proceso de cambio iónico en vidrios convencionales ha aumentado debido a que cada vez se exigen vidrios con mejor

comportamiento mecánico y óptico, tanto en la industria del diseño como en la arquitectura, en los medios de transporte, en la industria fotovoltaica, en paneles de instrumentos ópticos y electrónicos... Cada vez, aunque son muy poco conocidas, se valoran más las ventajas del vidrio tratado por intercambio iónico frente al vidrio templado térmicamente, que se citan a continuación:

- La ausencia de distorsiones ópticas, lo que implica aplicaciones como vidrio óptico tanto en vehículos como en instrumental sensible.
- Pueden templarse vidrios de espesores menores de 3 mm hasta un mínimo de 0,5 mm.
- Se pueden temprar en un mismo baño vidrios de diferentes formas, espesores y colores.
- El vidrio puede retocarse posteriormente (cortarse, pulirse, curvarse...).
- Se consiguen resistencias a flexión y a impacto muy superiores.

Como principal desventaja (aparte del mayor coste de la operación, al contrario de lo que ocurre con los vidrios térmicamente templados, presenta que en caso de rotura se fragmenta del mismo modo que los vidrios no templados) con aristas que pueden ser altamente lesivas para las personas, por lo que no es un vidrio de seguridad. Por eso para aplicaciones de seguridad es necesario laminar el vidrio, proceso que puede llevarse a cabo sin que suponga una merma en sus propiedades.

Con todos estos datos y el conocimiento de que en España no hay fabricación de este tipo de vidrio se marcan como objetivos en este trabajo los siguientes:

- El estudio del proceso de cambio iónico en nitrato potásico a temperaturas por debajo del punto inferior de recocido de vidrios sódico-cálcicos del proceso *float*.
- El desarrollo de las técnicas de análisis de las muestras templadas químicamente.
- El estudio de pretratamientos y tratamientos con temperatura variable durante el tiempo de operación.
- El estudio de la influencia del espesor en vidrios sódico-cálcicos templados químicamente en nitrato potásico.
- El estudio de la estructura superficial del vidrio sódico-cálcico tras ser sometido a intercambio iónico en nitrato potásico.

- El estudio de la posibilidad de control sobre las zonas de intercambio.
- El estudio de la difusión iónica en el proceso de intercambio potasio por sodio al templar un vidrio sódico-cálcico en nitrato potásico.
- El desarrollo de los equipos industriales adecuados, incluyendo los materiales y el diseño tanto de los equipos como de las condiciones de operación.
- La puesta en marcha a nivel de planta piloto de los procesos estudiados cuya aplicabilidad práctica sugiera su implantación industrial y comercial.



### III. INTRODUCCIÓN





## 1. HISTORIA DEL VIDRIO

El vidrio existe en la naturaleza en forma de rocas vítreas solidificadas a partir de magmas, de las cuales la más importante y usada ya en la antigüedad es la obsidiana, roca compacta, anhidra, de naturaleza ácida y que se suele presentar en forma de grandes bloques redondeados, brillantes, translúcidos o transparentes <sup>[1]</sup>.

Desde un principio la obsidiana permitió satisfacer esa doble finalidad funcional y ornamental que el ser humano de todas las épocas ha buscado siempre en los materiales. De esta forma, en competencia con el sílex y otras rocas, fue empleada desde principios del neolítico para fabricar diferentes útiles domésticos y rudimentarios instrumentos defensivos, tales como hachas, raspadores, puntas de lanza, etc., aprovechando los bordes cortantes que ofrecía su fractura concoidea. A esta ventaja se unía la gran dureza debida al brusco enfriamiento durante su formación, lo que la convierte en un vidrio templado. Asimismo, en virtud de su brillo cumplió también un papel decorativo y fue empleada para confeccionar los primeros espejos y abalorios. Se convirtió así en un material codiciado, que llegó a ser un importante objeto de comercio tanto en el período neolítico como en la Edad de Bronce.

### *El vidrio en la Edad antigua*

La aparición de los primeros objetos de vidrio fabricados por el ser humano no ha podido situarse ni geográfica ni cronológicamente. El descubrimiento del fuego dio acceso a las altas temperaturas y permitió desarrollar las artesanías basadas en ellas: alfarería, metalurgia y vidriería. Es muy probable que como consecuencia de las dos primeras se obtuviese el primer vidrio de una manera puramente casual, como un subproducto.

La fabricación del vidrio presentaba mayores dificultades que la alfarería o la metalurgia, pues no solo requería muy altas temperaturas, sino que además encerraba complejidades operativas. Esto explica que el vidrio se usase como recubrimiento de piezas cerámicas y que transcurriesen muchos siglos antes de que la vidriería llegase a desarrollarse como una artesanía independiente.

## ***Siria y Egipto***

Cayo Plinio Secundo (23-79 d. C.), más conocido como Plinio el Viejo, recoge en su obra *Naturalis Historia* una versión del descubrimiento del vidrio <sup>[2]</sup>:

«Hay en Siria, en una región conocida como Fenicia, limítrofe con Judea, a las faldas del monte Carmelo, un pantano llamado Candebea del que se supone que nace el río Belus, el cual después de recorrer unos siete kilómetros desemboca en el mar cerca de la colonia Ptolomeida. Este río es lento; sus aguas son turbias y no potables, aunque se consideran sagradas. El río es profundo y cenagoso y sus arenas solo quedan descubiertas cuando baja la marea. Después de ser agitadas y lavadas por las olas, las arenas aparecen blancas y brillantes. Solo después de someterlas a la acción del agua de mar resultan aptas para su utilización. Esta zona de la costa tiene una longitud no superior a unos quinientos pasos y sin embargo ha permitido desde hace muchos siglos atender a la fabricación del vidrio.

Se cuenta que habiendo arribado un barco de unos mercaderes que transportaban trona<sup>1</sup>, estos desembarcaron en esas orillas y fueron a preparar la comida. Al no encontrar piedras sobre las que apoyar sus marmitas para calentarlas, tomaron gruesos pedazos de su mercancía; cuando la trona se fundió y se mezcló con la arena de la playa, comenzó a correr un líquido transparente, hasta entonces desconocido, que fue el origen del vidrio.»

Con independencia de la veracidad de esta historia, discutida por varios historiadores, de lo que no cabe duda es de que las primeras manufacturas importantes de vidrio tuvieron lugar en Siria. Son numerosas las alusiones al río Belus, cuyas arenas fueron utilizadas durante siglos por los vidrieros de Oriente Medio como preciada materia prima. La bondad de las arenas del río, que llegaron a ser utilizadas por vidrieros venecianos hasta finales de la Edad Media, es muy probable que se debiera a una elevada proporción de sales alcalinas procedentes del agua de mar que las bañaba en el movimiento alternante de las mareas.

Las primeras manifestaciones de la artesanía del vidrio son vidriados encontrados en Egipto, intensamente coloreados en tonos azules y verdes por las elevadas proporciones de óxidos metálicos, generalmente de cobre. Esto da pie a pensar que se trata escorias metalúrgicas refundidas. Se supone que procedían de Siria, cuya cultura y artesanía eran más avanzadas que las egipcias.

Los primeros objetos de vidrio datan de unos 2600 años a. C. y fueron hallados en la región Siria del Éufrates. En Egipto parece que la fabricación regular de vidrio se sitúa en torno al año 1500 a. C., justo con la conquista de Siria por parte de Tutmés III (1501-1447 a. C.).

---

<sup>1</sup> Se trata de una mezcla de carbonato y bicarbonato sódico naturales

Los métodos de elaboración del vidrio en Egipto han sido descritos por Sir Flinders Petrie <sup>[3]</sup> a partir de los datos extraídos de la factoría de Tell-el-Amarna (1360 a. C.). En esta época comenzó la fabricación de vidrio hueco mediante la técnica del núcleo de arena <sup>[1]</sup>, que permitía la producción de vasijas y otros recipientes. Se desarrolló también el prensado en caliente dentro de un molde, para fabricar y decorar piezas a la vez. Hacia finales del segundo milenio a. C. se inició una importante disminución de la producción vidriera egipcia, debida a la decadencia de la técnica del núcleo de arena, reemplazada por el moldeado en caliente y el tallado en frío, que son más lentos e impidieron la fabricación en serie.

Tres siglos más tarde resurge la artesanía del vidrio en el imperio asirio, volviendo así al lugar de su remoto nacimiento. El vidrio de esta época se caracteriza por ser prácticamente incoloro. De esta etapa son las tablillas de escritura cuneiforme, encontradas en el palacio de Asurbanipal (668-626 a. C.), en las que, junto a numerosos tratados de otras ramas del saber, aparece recogido todo un compendio sobre la fabricación de vidrio que contiene no solo diversas fórmulas para la elaboración de vidrio incoloro y coloreado, sino también gran número de detalles sobre la construcción y el manejo de hornos <sup>[4]</sup>.

Durante el reinado de Darío (521-485 a. C.) volvió a florecer la vidriería fenicia impulsada por la prosperidad del comercio. En el transcurso de los siglos siguientes, y en competencia con los vidrieros egipcios de Alejandría, fue depurándose la técnica y consolidándose el prestigio de los vidrieros fenicios, que hacia el siglo II a. C. descubrieron en Sidón la técnica de soplado del vidrio, la cual revolucionó los métodos de fabricación y permitió obtener vidrio de mejor calidad, al exigir mayores temperaturas de trabajo.

### ***Roma***

Con la conquista de Siria y Egipto por los romanos, la producción de vidrio se traslada a la actual Italia. La maestría heredada de los artesanos orientales inmigrados, sumada al pragmatismo y poder económico romanos, fueron los responsables de la gran expansión de los productos de vidrio y de su repercusión social. En un primer momento la producción se orientó al vidrio incoloro para recipientes, favorecida por la incorporación de dióxido de manganeso. Se generalizó el uso de copas de vidrio, incluso en las tabernas.

Pero si un camino nuevo se le abrió al vidrio en Roma, ese fue el de las aplicaciones arquitectónicas, en pavimentos y placas de revestimiento de paredes, como lo demuestra la afirmación del filósofo romano Lucio Anneo Séneca: «Puede considerarse muy pobre quien no tiene su habitación recubierta con placas de vidrio.» Ahora bien, la más importante función arquitectónica del vidrio que se introdujo en Roma fue en el siglo I d. C., cuando se comenzó a usar en el cerramiento de huecos y ventanas, como expresó también Séneca <sup>[5]</sup>: «He sabido que algunas cosas han aparecido en los tiempos actuales, como por ejemplo el empleo de láminas en las ventanas que dejan pasar a través de la masa transparente del vidrio la clara luz del día.» Para la fabricación del vidrio plano los vidrieros romanos emplearon la técnica del colado, que no se volvería a usar regularmente hasta el siglo XVII en Francia. Se llegaron a obtener hojas de diversos espesores entre 2 y 15 mm y de superficie relativamente grande. Su composición era muy similar a la del vidrio plano usado actualmente, con un análisis medio representativo como el siguiente <sup>[1]</sup>:

69 % SiO<sub>2</sub>, 17 % Na<sub>2</sub>O, 11 % (CaO + MgO), 3% (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + MnO<sub>2</sub>)

También se avanzó mucho en las técnicas de decorado, mediante el soplado, el tallado, corte, pulido, dorado en frío (vasos diatreta, vidrio camafeo...), etc.

En España se inició la producción de vidrio durante la dominación romana, principalmente en la costa de Tarragona y Valencia. Sin embargo, la principal actividad fue el cultivo de plantas Salsola Soda, cuyas cenizas son muy ricas en carbonato sódico (alrededor del 40%), y se dedicaban sobre todo a la exportación. Importantes eran también para la fabricación del vidrio las arcillas refractarias de la costa valenciana.

### ***Edad Media***

Las invasiones bárbaras y la consiguiente caída del imperio romano trajeron consigo una crisis de todas las actividades artísticas e industriales. La fabricación de vidrio subsistió en focos aislados, refugiados en bosques franceses y alemanes principalmente. Con el tiempo estos vidrieros fueron creando su propio estilo y desarrollando la fabricación de vidrio plano arquitectónico por las demandas del arte religioso, que encontró en las vidrieras multicolores o vitrales un magnífico complemento estético. Se construían con fragmentos de vidrios de distintos colores engarzados en perfiles flexibles de plomo en forma de T. La fabricación del vidrio plano se llevaba a cabo por soplado en cilindros o discos. El primero de los métodos fue descrito por el monje

Teófilo Lombardo en su obra *Diversarium artium Schedula* <sup>[6]</sup> escrita entre los siglos XII y XIII, cuya segunda parte está íntegramente dedicada al estudio del vidrio y contiene numerosos datos sobre composiciones del vidrio, colorantes, esmaltes, así como información sobre hornos, crisoles, soplado del vidrio, construcción de vidrieras...

Sobre bases familiares se fue estructurando la producción en diversas zonas francesas de Lorena y Normandía. Los maestros vidrieros adquirieron notoriedad y fueron distinguidos con honores y privilegios por parte de la nobleza. El vidrio normando soplado en discos o coronas fue el de mayor calidad y alcanzó una gran difusión por toda Europa. Como ejemplo se puede citar el acristalamiento del monasterio del Escorial hacia 1580. En 1665 Jean Baptiste Colbert fundó la Real Manufactura de Espejos, que un año después se fusionó con la Vidriería Tournellville, establecida en Normandía desde 1653. La nueva empresa se instaló en 1692 en el castillo de Saint-Gobain, iniciándose así la vida de la multinacional que es hoy en día.

Mientras esto sucedía en zonas francesas, en Venecia se conquistó la más elevada cima de la expresión artística del vidrio gracias al impulso de las Cruzadas y los intercambios comerciales en el Mediterráneo. Amparada por la poderosa organización comercial veneciana, que con el apoyo de su magnífica flota mercante difundía sus productos por todo el mundo medieval hasta China y la India, la industria vidriera fue aumentando su producción a la par que mejoraba su calidad y prestigio. El poderoso Estado veneciano protegió con leyes severísimas la artesanía del vidrio, decretando el traslado de los hornos a la isla de Murano e impidiendo a los vidrieros salir del país. Una de las mayores aportaciones artísticas legadas por los vidrieros venecianos es el “lacticio” consistente en un denso y fino trazado de líneas esmaltadas en blanco, así como la estilización y el aligeramiento de los recipientes. Se desarrolló asimismo la técnica de la amalgama de estaño para la fabricación de espejos.

Los vidrieros germanos, aislados del mar y de las fuentes de sosa, se vieron obligados a recurrir cada vez con mayor frecuencia al empleo de cenizas de la madera de sus bosques, fabricando así vidrios de naturaleza predominantemente potásica, diferentes de los vidrios sódicos del resto de países. Su composición fue evolucionando con el tiempo para dar origen al famoso vidrio de Bohemia, constituido por cantidades equivalentes de óxido de sodio y de potasio y con una elevada proporción de óxido de calcio. Este

vidrio, más difícil de moldear en caliente, se podía tallar con mayor facilidad, técnica que, junto con el grabado, mejor dominaron los vidrieros germánicos.

Durante la época visigoda en España, el interés se centró en el ornato y lujo personal, así que adquirió importancia el vidrio coloreado en la imitación de piedras preciosas. Más escasas que las muestras de la época visigoda son las muestras de vidrio de la España musulmana.

A partir del siglo XIII tiene lugar un pequeño resurgir, al establecerse en Barcelona la industria vidriera más importante, momento en que el Consejo Municipal prohibió la instalación de hornos dentro del recinto de la ciudad por el peligro de incendios. Se agruparon los vidrieros en el *Gremio de vidrieros de soplo y horno* <sup>[7]</sup>. El vidrio catalán, de marcada influencia veneciana, adquiere gran renombre y esplendor a mediados del siglo XVI, en que llega a competir con el vidrio veneciano. Otros núcleos vidrieros surgieron en Tortosa, Madrid, Cuenca y Guadalajara para decaer poco después.

### ***A partir de XVII***

A partir del siglo XVII se afianza la industria del vidrio en el mundo al divulgarse los conocimientos que prácticamente monopolizaban los vidrieros venecianos. Se publica en 1612 *De arte vitraria* <sup>[1]</sup>, obra escrita por el escritor de Florencia Antonio Neri, que constituye el primer tratado completo sobre la fabricación del vidrio, con multitud de ediciones y traducción a varias lenguas (latín, inglés, francés, español...). Compendia todos los conocimientos que se tenían en su época sobre el vidrio y establece por primera vez con criterio sistemático y estilo moderno los fundamentos de su tecnología.

Tiene lugar el florecimiento de la óptica. La lupa ya se conocía desde hacía siglos, aunque no es posible precisar dónde y cuándo se empleó por primera vez y los “cristalieri” venecianos ya incluían en 1284 entre sus productos los “roidi da ogli” (discos para los ojos). Pero el uso de las gafas no puede considerarse generalizado hasta que a comienzos del XVII los trabajos ópticos de Galileo impusieron su rigor científico. Se desarrollaron los primeros telescopios y microscopios (Kepler, Nicolás Zucchins, Galileo, Newton, Leeuwenhoek, Hooke...).

En 1760 el físico sueco Klingenstierna consiguió corregir la aberración cromática al fabricar un sistema óptico acromático combinando una lente convexa y otra cóncava de distinto índice de refracción. Ese mismo año Benjamin Franklin construyó las primeras gafas bifocales.

Otro aspecto que impulsó al vidrio fue su uso en la química, debido a su resistencia frente a los agentes químicos: matraces, vasos, alambiques, termómetros...

En cuanto a la tecnología, se introdujo el uso de carbón como combustible en los hornos de vidrio en Inglaterra en 1611. Esto permitió que se consiguieran temperaturas considerablemente más elevadas y se mejorase la calidad del vidrio. En 1675 se inició la fabricación de vidrio al plomo o “vidrio *flint*” que poco a poco fue desplazando a sus competidores venecianos y germanos (vidrio de Bohemia).

En 1687 Bernardo Perrotto, vidriero italiano instalado en Orleáns, ensayó con éxito la fabricación a escala industrial de vidrio plano por el procedimiento de colar el vidrio fundido sobre una superficie metálica y su posterior laminación. Se obtenían así hojas de mayor tamaño. Este método se perfeccionó poco después por Louis Lucas de Nehou, que sometió a la masa inmediatamente después de ser colada a una laminación mediante un rodillo metálico. Estas hojas de vidrio tenían que pasar después por unas costosas operaciones de pulido y desbaste que se simplificaron enormemente con la introducción de un sistema de pulido mecánico empleado por primera vez en 1775 en la Real Fábrica de San Ildefonso, en España <sup>[8] [9]</sup>.

En el proceso de fabricación de espejos se substituyó la amalgama de estaño por sistemas de plateados desarrollados en Inglaterra y Alemania.

Tras otras mejoras significativas como la disponibilidad de carbonato sódico puro, el gran avance de la técnica y ciencia del vidrio tiene lugar a mediados del siglo XIX, con Otto Schott, iniciador de la moderna investigación científica del vidrio. Schott trabajó en estrecha relación con el físico Ernst Abbe <sup>[10]</sup> en el estudio de nuevos sistemas ópticos. Para su construcción y la corrección de aberraciones necesitaron disponer de vidrios con una amplia gama de índices de refracción y coeficientes de dispersión. Las sistemáticas investigaciones de Schott permitieron incorporar al vidrio otros elementos hasta entonces no empleados, obtener una gran diversidad de nuevos vidrios y establecer la variación de sus propiedades en función de la composición química. De la

fructífera colaboración de estos dos científicos y su unión con el óptico Carl Zeiss, nació en 1884 la firma Jeaneer Glaswerk und Gen.

La fabricación de la lámpara incandescente por Edison y su rápida comercialización llevó a la producción en serie de bombillas en Nueva York en 1879 por la Corning Glass Works.

La producción a gran escala, obligó a utilizar grandes hornos balsa con capacidad para la fusión de centenares de toneladas de vidrio y a la mecanización de los métodos de producción. El uso de hornos balsa fue posible gracias a la introducción de los sistemas de recuperación térmica ideados por Friedrich Siemens en 1867. Este tipo de hornos constituye el primer paso para la fabricación masiva en serie de botellas y de vidrio plano en continuo. Se patentaron los procedimientos de estirado Fourcault (1901), Colburn (1903) y Owens (1915).

En 1915 se inicia la producción comercial de los vidrios resistentes al calor tipo Pyrex<sup>®</sup>, se comienza a fabricar los primeros vidrios laminados de seguridad y poco después aparecen los primeros tejidos confeccionados con fibra de vidrio. Hacia 1939 surgen en el mercado los vidrios Vycor<sup>®</sup> de alto contenido en sílice.

En 1952 se revoluciona la fabricación de vidrio plano con el método de vidrio flotado patentado por compañía inglesa Pilkington Brothers y en 1959 Corning Glass Works anuncia los primeros productos vitrocerámicos obtenidos por vitrificación controlada.

La factoría Nuevo Baztán encargada por Felipe V a Juan Goyeneche en 1720 fracasó su intento de impulsar la industria en España, pero constituyó el antecedente directo de la *Real Fábrica de Cristales de San Ildefonso* <sup>[8]</sup> <sup>[9]</sup>. Impulsada por el vidriero catalán Ventura Sit en 1728 y protegida por la Casa Real desde 1736, dirigió su producción a la fabricación de vidrio plano soplado de pequeño tamaño para ventanas y de vidrio colado que tras ser pulido se dedicaba a la fabricación de espejos. Pronto la fábrica se dividió en tres con la incorporación de especialistas franceses y alemanes: fábrica de planos, fábrica de labrados (equipo francés) y fábrica de entrefinos (equipo alemán).

Tras la época de esplendor, llegaron los incendios, la guerra de independencia y el aumento de costes para el erario real. Fernando VII la alquiló en 1829, pasando desde ese momento a manos privadas. Explotada con desigual fortuna por sus sucesivos arrendatarios, en 1911 se hizo cargo de ella una empresa del grupo Saint-Gobain que la dedicó a la producción de moldeados de vidrio hasta el año 1972.



Las conquistas del vidrio resultan cada vez más espectaculares en sus diferentes campos de aplicación y la interdependencia de su tecnología con el avance de otras ramas del saber hace difícil el establecimiento riguroso de su apretada cronología, que en las últimas décadas supera en intensidad y diversidad a las realizaciones de los cinco mil años anteriores. El vidrio en todas sus manifestaciones se halla ligado cada vez más inseparablemente a la civilización técnica de nuestros días, hasta el punto de que nuestra vida actual no podría imaginarse si se prescindiera de los valiosos servicios de este material.

## 2. DEFINICIONES

Las definiciones que nos encontramos al buscar el significado de la palabra “vidrio” en el diccionario de la Real Academia Española de la Lengua <sup>[11]</sup> son las siguientes:

(Del lat. *vitřeum*, de *vitrum*).

1. m. Sólido duro, frágil y transparente o translúcido, sin estructura cristalina, obtenido por la fusión de arena silíceo con potasa, que es moldeable a altas temperaturas.
2. m. Lámina de este material que se utiliza en ventanas, puertas, etc.
3. m. Pieza o vaso de *vidrio*.
4. m. Cosa muy delicada y quebradiza.
5. m. Persona de genio muy delicado y que fácilmente se desazona y enoja.
6. m. En el coche de caballos, asiento en que se va de espaldas al tiro.
7. m. ant. Vasos de cristal.

Si se consideran únicamente sus propiedades técnicas, el vidrio común puede definirse como un producto inorgánico amorfo, constituido fundamentalmente por sílice, duro, frágil y transparente, de elevada resistencia química y deformable a alta temperatura.

La mayor parte de los libros de materiales <sup>[12]</sup> <sup>[13]</sup> así como la *American Society for Testing and Materials (ASTM)* <sup>[14]</sup> definen el vidrio como «Producto inorgánico fundido que se ha enfriado hasta un estado rígido sin experimentar cristalización, es duro y frágil, presenta una fractura concoidea, puede ser incoloro o coloreado, generalmente es transparente, pero puede ser translúcido u opaco.»

### 3. NATURALEZA VÍTREA

Los vidrios son sustancias que, aunque a temperatura ambiente tienen la apariencia de cuerpos sólidos, no pueden considerarse como tales, ya que carecen de la estructura cristalina que caracteriza y define el estado sólido. Desde el punto de vista de su desorden estructural sus semejanzas con los líquidos son mucho más acusadas. Este hecho motiva que hayan sido descritos como líquidos de viscosidad infinita.

La definición de sólidos amorfos que presentó Morey en 1945 <sup>[15]</sup> basándose en determinadas propiedades físicas, considera al vidrio como una sustancia inorgánica en una condición análoga a la de su estado líquido y continua con este que, como consecuencia de un cambio reversible en su viscosidad durante el enfriamiento, ha alcanzado un grado de viscosidad tan elevado como para poder considerarla rígida a efectos prácticos. Esta definición tiene las objeciones de que solo es válida para temperaturas bajas en las que no son plásticos, además de poseer un cierto grado de ordenación estructural mayor que el de los cuerpos amorfos. De esto que se pueda considerar a los vidrios como sólidos no cristalinos.

Los vidrios se caracterizan por una serie de propiedades generales y comunes a todos ellos que los diferencian de los líquidos y de los sólidos cristalinos <sup>[10]</sup>. Tales características van a servir para definirlos, si bien no proporcionan información alguna de su constitución estructural. Estudios de rayos X y difracción de electrones muestran que los vidrios carecen de un amplio orden periódico de sus átomos constituyentes <sup>[13]</sup>. Se asemejan a los líquidos y no a los sólidos cristalinos, como se puede ver en la Figura 1, en la que se muestra la función de la distribución radial de un vidrio comparada con un gas, un líquido y su sólido cristalino de la misma composición. Como los sólidos cristalinos, presentan elasticidad y, como los líquidos, fluyen (a elevadas tensiones de cizalla). Son además isotrópicos como los líquidos, propiedad que les confiere un especial interés.

A diferencia de los sólidos cristalinos, los vidrios carecen de un verdadero punto de fusión o *temperatura de liquidus*, que es la temperatura a la cual la fase cristalina coexiste en equilibrio con la fase fundida. Los vidrios pasan de forma reversible de su forma fundida en estado líquido a un estado rígido o congelado sin la aparición de ninguna nueva fase en el sistema. El paso de una forma a otra transcurre, por lo tanto, sin variar el número de grados de libertad del sistema, a diferencia de la transición

líquido-sólido, caracterizada por la aparición de una nueva fase y la disminución consiguiente de uno de sus grados de libertad.

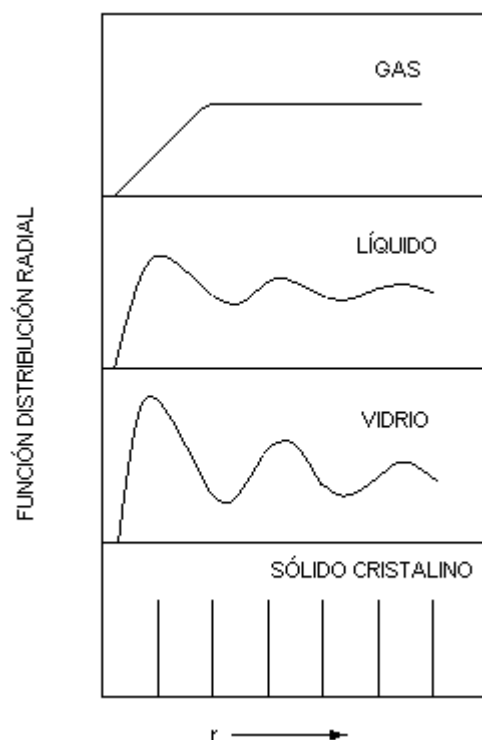


Figura 1. Comparación de la función de distribución radial de un hipotético material en estado gaseoso, líquido, vítreo y cristalino <sup>[13]</sup>.

En la Figura 2 se representan dos diagramas, uno de una magnitud de primer orden (volumen específico) y otro de una magnitud de segundo orden (calor específico) en función de la temperatura <sup>[1]</sup>. Durante el enfriamiento de una especie fundida tiene lugar una disminución continua de volumen AB. Si el fundido se halla en equilibrio interno, su volumen es una función de la presión y la temperatura. Cuando se alcanza la temperatura de fusión  $T_L$ , si el enfriamiento es lento sobreviene su cristalización, con una marcada discontinuidad caracterizada por una drástica disminución de volumen BC. A partir de ese momento la fase cristalina está en equilibrio estable y al proseguir su enfriamiento continúa contrayéndose CD, aunque en menor medida que el fundido, debido a que su coeficiente de dilatación es más pequeño.

Si el enfriamiento es suficientemente rápido, no tiene lugar la cristalización a  $T_L$ , el volumen de un líquido subenfriado disminuye a lo largo de BE como continuación de AB, sin que aparezca discontinuidad. Como la estabilidad de un líquido subenfriado es menor que la de su fase cristalina y termodinámicamente se halla en un estado metaestable de equilibrio, basta una pequeña perturbación para que se produzca una

cristalización súbita. En tal caso el calor liberado en la cristalización elevaría de nuevo su temperatura hasta  $T_L$ , y su enfriamiento proseguiría con la curva ideal. Pero si aumenta el grado de enfriamiento sin la aparición de cristales, su contracción continúa hasta que, al llegar a una temperatura determinada aparece un codo E en la curva que coincide con un notable aumento de la viscosidad. La zona más o menos amplia en la que tiene lugar este cambio de pendiente se denomina “intervalo de transformación”. Una vez rebasado este intervalo, el cuerpo sigue contrayéndose de manera constante durante su enfriamiento, de forma que EF es paralela a CD. El cuerpo resultante no posee, sin embargo, la estructura que le correspondería con arreglo a sus parámetros termodinámicos, sino que está congelado en unas condiciones estructurales propias de una temperatura superior, dentro del intervalo de transformación en que alcanzó la rigidez. A lo largo de la zona EF el cuerpo se encuentra en estado vítreo.

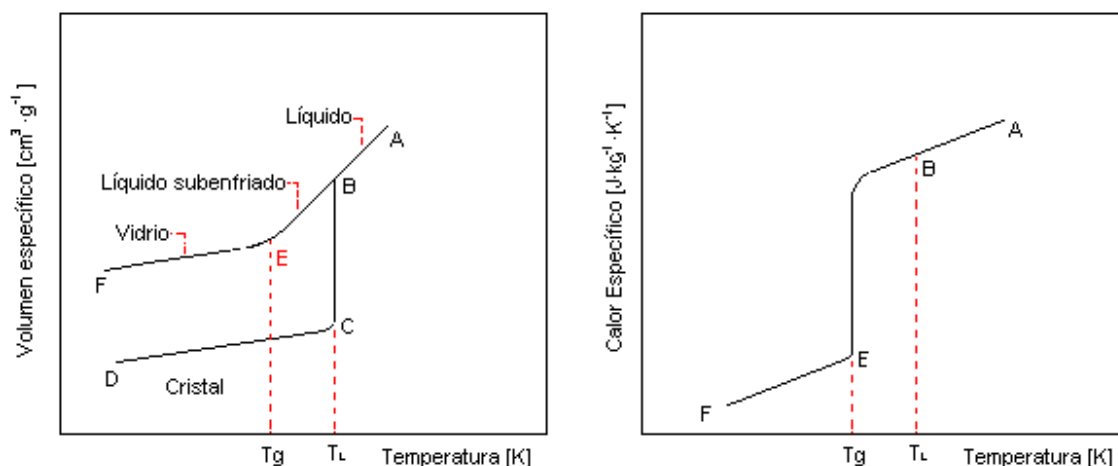


Figura 2. Variación del volumen específico (magnitud de primer orden) y del calor específico (segundo orden) en un vidrio en función de la temperatura <sup>[1]</sup>.

La amplitud del intervalo de transformación o de relajación depende de la velocidad de enfriamiento. Si la discontinuidad entre el estado de líquido subenfriado y el estado vítreo se produjera bruscamente, hablaríamos de una temperatura de transformación  $T_g$ ; no obstante, como esto generalmente no sucede así se habla más bien de un intervalo de transformación. De todas formas, esta temperatura se define como la correspondiente al punto E, es decir, la intersección de los dos tramos rectilíneos de la curva.

El codo o cambio de pendiente que se aprecia a la temperatura de transformación en la curva volumen-temperatura de los cuerpos vítreos puede generalizarse a la variación de otras magnitudes de primer orden como la entalpía  $H$  o la entropía  $S$ . Asimismo, en los sistemas cristalinos dichas magnitudes presentan una marcada discontinuidad a la

temperatura de *liquidus*,  $T_L$ . Esta discontinuidad de las magnitudes de primer orden en las especies cristalinas es análoga en su forma a la que tiene lugar en los vidrios a la temperatura de transformación para la variación de magnitudes de segundo orden, tales como el coeficiente de dilatación térmica o el calor específico, como se puede observar en la Figura 2 en el diagrama de calor específico–temperatura a  $T_g$ .

La causa que determina la congelación de una sustancia en estado vítreo radica en el progresivo aumento de la viscosidad que se produce durante el enfriamiento, y que impide la agrupación ordenada de los elementos constituyentes para que formen una red cristalina. A la temperatura de transformación  $T_g$ , que representa la frontera entre la forma plástico-viscosa y la forma rígida de un cuerpo vítreo, le corresponde, independientemente de su composición, una viscosidad de entre  $10^{13}$  y  $10^{13,5}$  dPa·s.

Al no hallarse un vidrio en equilibrio a temperaturas inferiores a la de *liquidus*, sus propiedades no están determinadas por la temperatura, sino que dependen además de la velocidad a la que se haya llevado a cabo su enfriamiento; el tiempo interviene como variable. Este efecto es especialmente notable en el intervalo de transformación. Si el enfriamiento transcurre con rapidez dentro de dicho intervalo, los agregados constituyentes del fundido se encuentran limitados en su movilidad por el brusco aumento de la viscosidad y el vidrio alcanza la rigidez con una estructura más abierta. Si el enfriamiento se lleva a cabo lentamente, el aumento de viscosidad es gradual y las unidades reticulares disponen de mayor tiempo para agruparse en una forma más compacta y cerrada que conduce a una mayor contracción, como se puede observar en la Figura 3.

Cuanto más lento sea el enfriamiento del vidrio, más tiempo se mantiene a una temperatura dentro del intervalo de transformación y mayor será su contracción. Este proceso de estabilización es una consecuencia del fenómeno de relación estructural y constituye otra característica propia de los vidrios. El tiempo de relajación de un vidrio depende de la temperatura a la que se lleve a cabo y es tanto mayor cuanto más baja sea esta. Como consecuencia de ello se comprende que la temperatura de transformación no se mantenga constante, sino que se desplace a valores superiores o inferiores cuanto mayor o menor sea, respectivamente, la velocidad de enfriamiento. Lo vemos en la Figura 3, donde las curvas a, b y c muestran la variación general de magnitudes de primer y segundo orden en un mismo vidrio enfriado a velocidades diferentes.

Los puntos de encuentro de las curvas a, b y c con la línea de líquido subenfriado han sido definidos por Tool en 1946 <sup>[16]</sup> como la temperatura ficticia que, en cada caso, corresponde a un estado estructural de congelación del vidrio. Cuando el vidrio se calienta a la misma velocidad a la que se enfrió, su comportamiento es reversible y viene representado por la misma línea (curvas de trazo negro en la Figura 3). En cambio, si la velocidad de calentamiento fuera superior a la de su enfriamiento, la variación seguiría el curso de la curva (a); por el contrario, si se calienta más lentamente, discurriría por la (c).

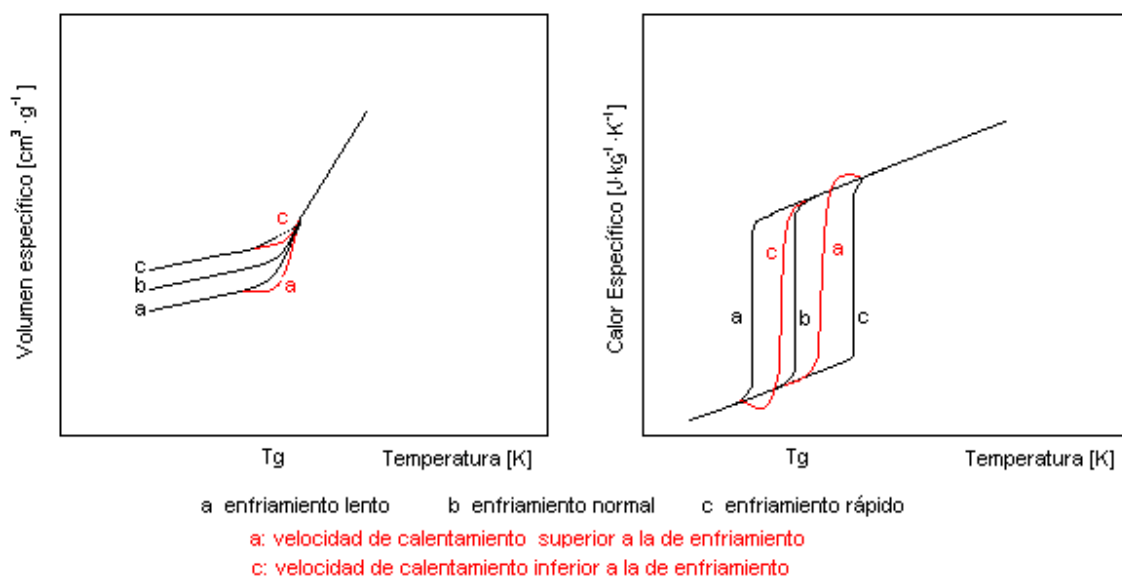


Figura 3. Variación de magnitudes de primer y segundo orden en función de la temperatura, en un mismo vidrio enfriado a velocidades diferentes [16].

Como consecuencia de su estado de desequilibrio termodinámico, un vidrio posee una energía interna más elevada de la que le correspondería en estado cristalino; con todo, los vidrios pueden mantenerse indefinidamente a temperatura ambiente sin presentar señales de cristalización debido a que su viscosidad, prácticamente infinita, impide la desvitrificación.

Las propiedades de los vidrios resultan independientes de la dirección en la que se consideren y son iguales en todos los puntos de una masa homogénea; son, por tanto, isotrópicos. Esto es consecuencia de su desorden estructural, que los asemeja a los líquidos. Debido a este desorden estructural los vidrios son monorrefringentes y únicamente como resultado de acciones mecánicas puede aparecer una birrefringencia temporal que se mantendrá mientras dure la fuerza perturbadora. La causa que más frecuentemente origina este fenómeno es la existencia de tensiones internas.

Se podría resumir diciendo que los vidrios son sustancias termodinámicamente inestables, estructuralmente desordenadas, químicamente complejas y tecnológicamente con propiedades y aplicaciones muy diversas. El hecho de que los vidrios no se sometan a leyes termodinámicas ni cristalográficas y no respeten ningún tipo de compromisos estequiométricos hace más difícil su estudio e impide el establecimiento de generalizaciones.



## 4. ESTRUCTURA DE LOS VIDRIOS

La diferencia estructural entre los sólidos cristalinos y los vidrios estriba en que en los primeros sus unidades constituyentes se disponen con una ordenación geométrica y una periodicidad de largo alcance en las tres direcciones del espacio, formando una red perfectamente definida. Cada red se caracteriza porque dichas unidades guardan siempre las mismas posiciones relativas, y porque tanto la distancia que existe entre ellas como los ángulos que forman las direcciones de su secuencia de colocación son siempre constantes. El fragmento reticular más pequeño que puede existir conservando todos los elementos de simetría del cristal se denomina “celdilla elemental”.

Si una estructura cristalina se somete a un haz de rayos X se comporta como una red de difracción, ya que las distancias interatómicas son del mismo orden que la longitud de onda de la radiación X. Así, cuando un haz incide con un ángulo determinado se obtiene un diagrama constituido por una serie de líneas de interferencia (difractograma). En cambio, los difractogramas de los vidrios solo presentan bandas difusas, como consecuencia de falta de ordenación reticular. Sus iones constituyentes se hallan irregularmente dispuestos formando una estructura más o menos distorsionada, debido a que en las condiciones de enfriamiento en que tuvo lugar su formación no pudieron ordenarse con la regularidad geométrica de un cristal. Hablamos entonces de *scattering de rayos X* en vez de difracción.

Sin embargo, al penetrar más profundamente en la estructura de los vidrios, puede verse que están formados por las mismas unidades estructurales primarias que constituyen los sólidos cristalinos de igual composición, pero sin guardar disposición regular. Dado que las unidades elementales son las mismas, tienen validez para los vidrios las reglas generales de la cristaloquímica: polarización iónica y reglas de Fajans <sup>[17]</sup>, coordinación iónica y reglas de Pauling <sup>[18]</sup> que determinan que en la mayoría predominen la coordinación triangular (boro) y tetraédrica (silicio, fósforo, aluminio).

### 4.1. Modelos estructurales

#### 4.1.1. Teoría del retículo al azar

En opinión de Zachariasen <sup>[19]</sup>, la diferencia fundamental entre una sustancia en estado cristalino y en estado vítreo no radica en la forma de sus unidades poliédricas de coordinación, sino en su orientación relativa. Esto implica que mientras una sustancia

cristalina tiene regularmente ordenadas sus unidades poliédricas de coordinación, en el caso de los vidrios éstas se distribuyen con una orientación al azar (Figura 4).

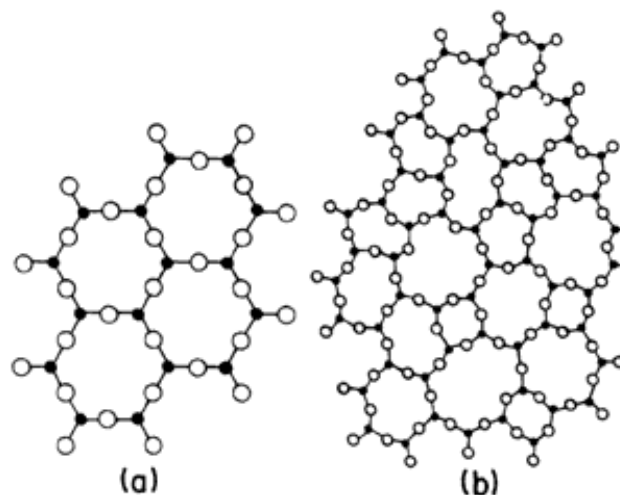


Figura 4. Representación bidimensional de una red cristalina de  $\text{SiO}_2$  (a) y de un retículo al azar (b) según Zachariasen<sup>[19]</sup>.

Además, Zachariasen partiendo de las ideas de Goldschmidt<sup>[20]</sup> estableció una serie de condiciones para que la formación del vidrio tenga lugar. Goldschmidt dedujo que en los compuestos formadores de vidrio la relación del radio del catión formador a su anión coordinado debe mantenerse próxima al valor 0,3.

Según Zachariasen, para que un óxido de fórmula general  $\text{A}_m\text{O}_n$  forme vidrio es necesario que:

- 1.º El número de átomos de oxígeno que rodea al catión A sea pequeño.
- 2.º Cada átomo de oxígeno no se una a más de dos átomos de A.
- 3.º Los poliedros de oxígeno solo compartan vértices entre sí, ni aristas ni caras.
- 4.º Cada poliedro oxigenado comparta, por lo menos, tres vértices con los demás poliedros.

Las tres primeras condiciones permiten la libre orientación relativa de los poliedros, exigible para la formación del retículo asimétrico, y la cuarta se asegura de que pueda extenderse de forma tridimensional. Estas reglas excluyen a los óxidos que respondan a las fórmulas  $\text{A}_2\text{O}$  y  $\text{AO}$ . De acuerdo con estas reglas, los óxidos formadores de vidrio son los siguientes:

$B_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $GeO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $AsO_5$ ,  $Sb_2O_5$ ,  $V_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $P_2O_3$ ,  $As_2O_3$ ,  $Sb_2O_3$  y  $Al_2O_3$ .

#### 4.1.2. Teoría de los cristalitos

La hipótesis de los cristalitos de Lebedev <sup>[21]</sup> presenta el modelo estructural opuesto al retículo al azar, al estar los vidrios constituidos por una agregación de cristales submicroscópicos (cristalitos) unidos entre sí por zonas estructuralmente desordenadas. De esta forma, en los vidrios simples de sílice estos cristalitos serían fases de cuarzo, cristobalita y tridimita. En los que tienen un mayor número de componentes, los cristalitos estarían formados por compuestos definidos o disoluciones sólidas compatibles con el correspondiente diagrama de equilibrio de fases.

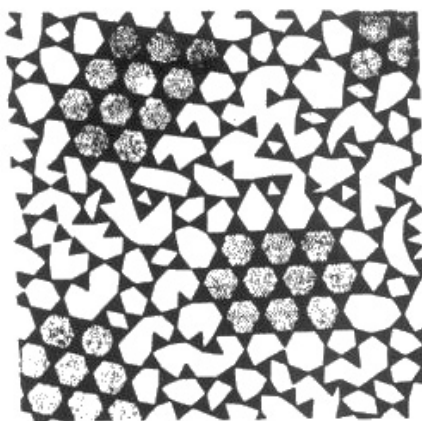


Figura 5. Representación esquemática de la teoría de los cristalitos de Lebedev <sup>[21]</sup>. Los triángulos negros representan tetraedros de  $[SiO_4]$ . Las áreas sombreadas representan los cristalitos rodeados y unidos por zonas menos ordenadas <sup>[10]</sup>.

#### 4.1.3. Estudios de *X-ray Scattering* de Warren

En 1934 Warren <sup>[22]</sup> publica uno de los trabajos clásicos sobre la estructura de los vidrios, analizada mediante un amplio estudio de *Scattering* de rayos X. En las conclusiones de su trabajo, Warren considera probadas la teoría de las estructuras al azar y las conclusiones de Zachariasen <sup>[19]</sup> y rebate las teorías de Lebedev <sup>[21]</sup>.

La disposición atómica y las distancias interatómicas son las que corresponderían a una estructura cristalina, la diferencia esencial reside en la red al azar que constituyen las sustancias vítreas que no se repite a intervalos regulares. No encuentra evidencia de la existencia de componentes cristalinos en el vidrio; es decir, no hay puntos de desvitrificación.

#### 4.1.4. Teoría polímero-cristalina

Las dos teorías opuestas, retículo al azar vs. cristalitos, fueron conciliadas en 1959 por Porai-Koshits <sup>[1]</sup>, que postula la existencia de una estructura polímero-cristalina, la cual se ajusta con un mayor grado de aproximación a las observaciones experimentales. Así, la red del vidrio no presentaría un desorden absoluto, sino que existirían algunas regiones aisladas con un elevado grado de ordenación que se hallarían unidas a través de un entorno más o menos deformado al resto de la matriz vítrea que las rodea. El estudio de Porai-Koshits mediante el empleo de difracción de rayos X bajo pequeño ángulo dejó fuera de toda duda la existencia de heterogeneidades submicroscópicas en vidrios de tipo Vycor<sup>®</sup> y Pirex<sup>®</sup>. Así pues, la estructura de los vidrios ni posee la ordenación reticular que propone el modelo de los cristalitos ni la homogeneidad estadística que postula el retículo al azar. La mayor parte de los vidrios presentan intrínsecamente microheterogeneidades de naturaleza vítrea que no son atribuibles a defectos de homogeneidad de la muestra.

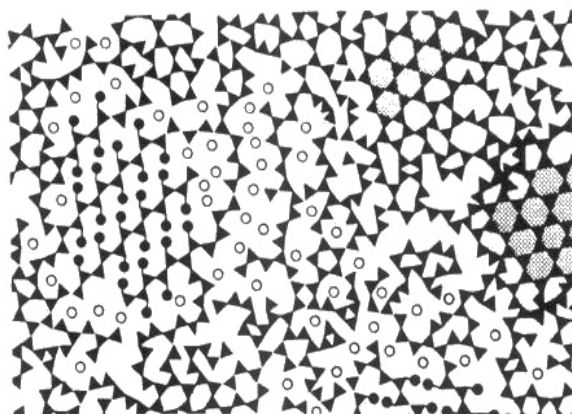


Figura 6. Representación esquemática del retículo polímero cristalino de un vidrio de composición  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ . Los triángulos negros corresponden a tetraedros  $[\text{SiO}_4]$  y los círculos a iones  $\text{Na}^+$  <sup>[1]</sup>.

#### 4.2. Estructuras de algunos vidrios

La estructura de un vidrio de óxidos puede considerarse formada principalmente por voluminosos iones de oxígeno dispuestos en coordinaciones predominantemente tetraédricas o triangulares unidas entre sí por pequeños iones formadores ( $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{P}^{5+}$ , etc.). El conjunto constituye una red distorsionada en cuyos huecos se sitúan los iones modificadores alcalinos o alcalinotérreos.

### 4.2.1. Vidrios de silicato

Son los de mayor interés técnico. Su unidad básica estructural es un grupo tetraédrico  $[\text{SiO}_4]$  de gran estabilidad, no solo por su perfecto acoplamiento geométrico, sino también desde el punto de vista electrostático. Partiendo de estos grupos fundamentales  $[\text{SiO}_4]$  como unidades estructurales primarias, unidas entre sí compartiendo uno o más vértices de oxígeno, pero nunca mediante aristas o caras, se forman las redes de los silicatos cristalinos y de los vidrios de silicato.

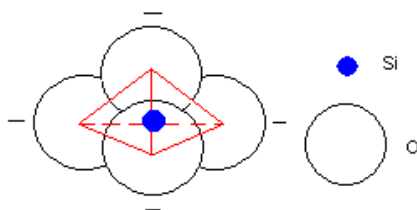
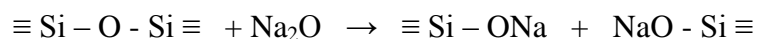


Figura 7. Grupo tetraédrico  $[\text{SiO}_4]$ .

Los vidrios de silicato pueden estar formados solo por  $\text{SiO}_2$  (vidrios de sílice) o por  $\text{SiO}_2$  y otros óxidos que funcionan como modificadores de red, estabilizantes, etc.

Los vidrios de sílice, debido a sus buenas propiedades mecánicas –bajo coeficiente de dilatación térmica y elevada resistencia química– proporcionadas por la expansión continua y proporcional de sus unidades tetraédricas, son los más deseados para muchas aplicaciones. La principal limitación práctica que presentan es su elevado punto de fusión y su gran viscosidad, lo que imposibilita la fabricación industrial. Para solucionar estos problemas se añaden a la sílice óxidos modificadores de red, que provocan roturas parciales de la red, disminuyen su estabilidad y consecuentemente rebajan su punto de fusión. Por cada molécula de oxígeno aportado por estos óxidos modificadores, se rompen dos enlaces  $\text{Si-O-Si}$ , creándose oxígenos no puente, que a su vez se unen a un solo átomo de silicio, en lugar de a dos, y constituyen puntos de discontinuidad reticular. Así, si incorporamos un óxido de sodio a la red lo que ocurre es:



Cuanto mayor sea la cantidad de óxidos que se incorporan, mayor será el número de puntos de rotura y más se debilitará la red, pero aumentará también el riesgo de desvitrificación, de ahí que haya límites de proporción de óxido modificador. Se utilizan como modificadores de red óxidos alcalinos y alcalinotérreos.

El  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es importante en los vidrios de silicato aun añadido en cantidades pequeñas, debido a que puede actuar como modificador de red en coordinación octaédrica y como formador de red en coordinación tetraédrica substituyendo al silicio. Como la proporción de oxígeno por cada aluminio es menor que la del silicio, el aluminio necesita oxígenos no puente de la red para coordinarse de forma tetraédrica. Así, al substituir dos moléculas de  $\text{SiO}_2$  por una de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se produce la pérdida de uno de los oxígenos no puente y se satura uno de los puntos de rotura de la red, con lo que aumenta la cohesión reticular y se fortalece la estructura.

#### 4.2.2. Vidrios de borato

Los estudios realizados por Biscoe y Warren primero <sup>[23]</sup> y posteriormente por Krogh-Moe <sup>[24]</sup> condujeron a un modelo reticular plano formado por grupos boroxol (Figura 8) en los que cada ión de boro se une a tres oxígenos. Estos grupos se unen entre sí por coordinaciones triangulares distribuidas al azar.

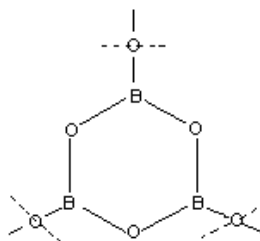
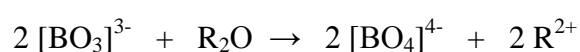


Figura 8. Representación de un grupo boroxol.

La incorporación de óxidos modificadores de la estructura de los vidrios de boro muestra un comportamiento distinto del que se presenta con los vidrios de silicato. Inicialmente la entrada de iones alcalinos da lugar a un progresivo fortalecimiento reticular hasta alcanzar un valor máximo a una concentración determinada, por encima de la cual vuelve a debilitarse la red. La aparición de estos máximos o mínimos en las curvas de propiedades de borato en función de la proporción de óxido alcalino se denomina “anomalía bórica” <sup>[23]</sup>. Es consecuencia del cambio progresivo de las coordinaciones triangulares de los iones  $\text{B}^{3+}$  a coordinaciones tetraédricas  $[\text{BO}_4]$  más rígidas:



Mientras los iones boro dispongan de oxígenos no puente, forman con ellos coordinaciones tetraédricas, que cierran el retículo y fortalecen la estructura. Cuando se agotan, se coordinan triangularmente y la estructura vuelve a debilitarse.

#### 4.2.3. Vidrios de fosfato

Tanto en los vidrios constituidos solo por  $P_2O_5$  como en las composiciones binarias de mayor complejidad, la unidad estructural fundamental es la coordinación tetraédrica  $[PO_4]$ , pero a diferencia de los vidrios de silicato, en los de fosfato los grupos tetraédricos están unidos entre sí por solo tres vértices, debido a que la pentavalencia del fósforo exige un doble enlace con un oxígeno, lo que produce puntos de interrupción en la red.

En la formación de vidrios binarios de fosfato para óxidos alcalinos y alcalinotérreos se ha conseguido la introducción de óxido modificador superior al 50% molar sin que vitrifiquen. Su estructura estudiada por cromatografía en fase líquida y espectroscopía infrarroja se ha visto que está constituida por anillos y cadenas de polifosfato con distinto grado de polimerización.

#### 4.3. Las reglas de Dietzel

Hasta ahora se han tenido en cuenta factores geométrico-cristaloquímicos para determinar la estabilidad del retículo vítreo, pero no la naturaleza ni la energía del enlace químico de los constituyentes del vidrio, que determinan las posibilidades de formación y sus propiedades. Se han elaborado distintas teorías que aspiran a proponer un coeficiente numérico, un índice cuantitativo de la actitud de diversos óxidos o de otros compuestos para formar vidrio. La más sólidamente fundamentada es la propuesta por Dietzel <sup>[26]</sup>, basada en los valores de la intensidad de campo de los cationes en relación con los aniones a los que se hallan coordinados. En este sentido, Dietzel estableció una serie de reglas a partir del estudio de la intensidad de campo de los diferentes cationes de acuerdo con su número de coordinación, de las cuales las principales son estas:

1.<sup>a</sup> Para que dos óxidos se combinen formando un compuesto químico estable, es preciso que la diferencia entre los valores de la intensidad de campo de sus cationes sea mayor que 0,3.

2.<sup>a</sup> No solo la posibilidad de formación de compuestos, sino también el número de compuestos cristalinos, crece al aumentar la diferencia entre las intensidades de campo de los cationes que intervienen.

3.<sup>a</sup> En un sistema binario, el compuesto con el punto de fusión más alto es tanto más rico en el óxido del catión más débil cuanto menor sea la diferencia entre las intensidades de campo de los cationes que lo forman.

En los sistemas ternarios solo se pueden formar compuestos ternarios si la diferencia entre la intensidad de campo de los distintos cationes es suficientemente grande.



## 5. MATERIAS PRIMAS Y PROCESOS DE FABRICACIÓN

### 5.1. Materias primas

Las materias primas para la fabricación de vidrio convencional se clasifican tradicionalmente en vitrificantes (formadores de red), fundentes (modificadores de red), estabilizantes y componentes secundarios según el papel que desempeñan durante el proceso de fusión.

#### 5.1.1. Vitrificantes o formadores de red

Son todas las sustancias típicamente formadoras de vidrio. Las que presentan mayor interés práctico son:  $\text{SiO}_2$  y el  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

##### 5.1.1.1. La sílice ( $\text{SiO}_2$ )

La sílice es el constituyente principal de la mayoría de vidrios comerciales, en los que interviene formando aproximadamente las tres cuartas partes de su composición. Un buen conocimiento de sus fases y transformaciones es muy importante en el proceso de fabricación del vidrio, especialmente durante el primer calentamiento. En la Figura 9 se puede ver la clasificación gráfica de las fases de la sílice con indicación de temperaturas. Las líneas de trazo continuo indican los estados estables y las de trazo discontinuo, estados metaestables e inestables según Sosman, 1965 <sup>[26]</sup>.

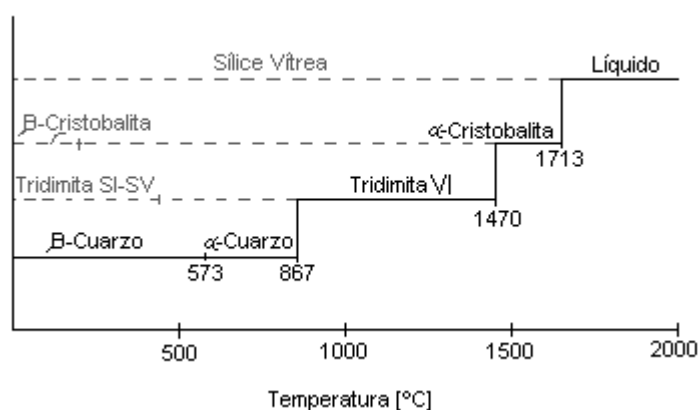


Figura 9. Representación gráfica de las diferentes fases estables de la sílice con indicación de la temperatura de cambio de fase.

Las fuentes principales de esta materia prima son el cuarzo, las cuarcitas y, sobre todo, las arenas de cuarzo. Sus características mineralógicas, químicas y granulométricas son

determinantes en la calidad del producto y deben ajustarse a los requisitos de cada tipo de fabricación, lo que limita su utilidad.

La proporción de sílice ha de ser siempre mayor del 98,5%. Las impurezas como el feldespato, el caolín y otras arcillas pueden ser eliminadas mediante lavado, flotación y separación magnética para, sobre todo, controlar el contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (se considera aceptable un contenido entre 0,1 y 0,5%).

Especialmente problemáticos son los minerales pesados, debido a los iones colorantes que contienen (Fe, Cr y Mn) y a su difícil disolución en el vidrio fundido cuando rebasan el tamaño de 400 micras. Se suelen separar por flotación. Nunca deben superar la proporción del 0,1% y nunca son admisibles la cromita ((Fe, Mg) $\text{Cr}_2\text{O}_4$ ), el corindón ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) y la distena ( $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ ), que dan lugar a inclusiones sólidas. En cuanto a la coloración, el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  debe ser menor del 0,006% y los porcentajes del óxido de hierro (siempre inevitable) dependen del tipo de vidrio que se desee fabricar, variando del 0,005% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  máximo para un vidrio óptico al 2% que puede admitir el vidrio de botella verde.

Por lo que respecta a la granulometría, la mayoría de las opiniones fijan el tamaño de grano entre 100 y 300 micras.

#### **5.1.1.2. El anhídrido bórico ( $\text{B}_2\text{O}_3$ )**

El anhídrido bórico, a pesar de ser un excelente formador de vidrio, solo se emplea en casos excepcionales, debido a su elevada solubilidad. Es un componente esencial de los vidrios neutros de laboratorio, vidrios termorresistentes de alta estabilidad a cambios bruscos de temperatura, de fibras de vidrio y vidrios especiales, y suele utilizarse para mejorar los procesos de fusión y/o las propiedades mecánicas de otros vidrios.

Los vidrios de borosilicato constituyen un grupo aparte por sus particulares características estructurales y aplicaciones tecnológicas (Vycor<sup>®</sup>, Pyrex<sup>®</sup>, Duran<sup>®</sup>).

De todos los minerales que contienen anhídrido bórico, los más importantes son la pandermita ( $5\text{CaO}\cdot 6\text{B}_2\text{O}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), la rasorita ( $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), la colemanita ( $2\text{CaO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), y la ulexita ( $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ). La industria suele acudir a productos químicos preparados como el ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) y el borato sódico ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) por causa de la falta de homogeneidad química que acostumbran presentar las materias primas naturales.

### 5.1.1.3. Otros vitrificantes

En lo tocante al anhídrido fosfórico ( $P_2O_5$ ), su uso industrial es muy escaso y su interés se reduce a los vidrios con propiedades ópticas especiales.

Otros formadores de red, como el óxido de arsénico y de antimonio, solo se emplean como afinantes, nunca como vitrificantes.

### 5.1.2. Fundentes o modificadores de red

Su finalidad es favorecer la formación del vidrio rebajando su temperatura de fusión para facilitar de este modo su elaboración. Su adición está limitada por la estabilidad del vidrio y la influencia en las propiedades del producto, como ya se ha explicado.

#### Óxidos de sodio

De todos los óxidos alcalinos es el de sodio el que en mayor proporción entra en los vidrios ordinarios. La principal materia prima es el carbonato sódico tanto natural como Solvay ( $Na_2CO_3$ ), y en mucha menor medida el sulfato sódico ( $Na_2SO_4$ ) y disoluciones muy concentradas de hidróxido sódico para empapar la mezcla. También se pueden emplear feldespatos como ortoclasa ( $(K,Na)_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ) y plagioclasa ( $(Ca,Na)_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ), y feldespatoideos como la nefelina ( $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ).

#### Óxidos de calcio

Ocupan el tercer lugar después de la sílice y el óxido de sodio como materia prima del vidrio. Su presencia aumenta la estabilidad química y mecánica del vidrio, por lo que realmente actúan como estabilizantes.

Como materia prima se usa el carbonato cálcico ( $CaCO_3$ ) en forma de caliza natural. De forma excepcional se utiliza cal viva ( $CaO$ ) o apagada ( $Ca(OH)_2$ ).

#### Otros óxidos modificadores

*Los óxidos de potasio* se reservan para vidrios más nobles o especiales debido a que aumentan la calidad del vidrio y su brillo. La principal materia prima es el carbonato potásico.

*Los óxidos de litio* se usan solo para aplicaciones especiales en las que la presencia de litio influye positivamente en alguna propiedad.

*Los óxidos de magnesio* complementan el papel del óxido de calcio, al mejorar algunas propiedades como la estabilidad y aumentar la viscosidad. También actúan como estabilizantes.

*Los óxidos de bario* aumentan la densidad, el índice de refracción y el brillo, y mejoran la sonoridad. También actúan como estabilizantes.

### 5.1.3. Estabilizantes

Son óxidos que además de estabilizar ciertas propiedades, actúan con un carácter intermedio entre el de los verdaderos formadores de red y el de los modificadores. Son muchos los que se pueden emplear, pero los más importantes son los óxidos de aluminio, plomo y cinc.

*El óxido de aluminio* puede actuar como modificador de red en coordinación octaédrica o como formador de red en coordinación tetraédrica, como ya se ha expuesto en el apartado en el que se habla de los vidrios de silicato. La incorporación de alúmina al vidrio mejora la resistencia mecánica y la estabilidad química, eleva el índice de refracción y disminuye el coeficiente de dilatación térmica, lo que mejora la resistencia al choque térmico. También reduce la tendencia a la desvitrificación, pero aumenta su viscosidad y eleva la tensión superficial, lo que implica temperaturas de fusión más altas y mayores dificultades en el afinado.

En la mayoría de los vidrios sódico-cálcicos comerciales es frecuente la incorporación de una proporción del 1 al 3% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Las fuentes de alúmina son feldespatos, hidróxidos de aluminio, caolín y otras rocas y compuestos aluminosos, siempre teniendo en cuenta las impurezas que los pueden acompañar.

*El óxido de plomo* es uno de los componentes que más ennoblecen la calidad del vidrio, al proporcionarle un alto índice de refracción y brillo, una elevada densidad y buena sonoridad. Deben fundirse en atmósferas fuertemente oxidantes para evitar la reducción del óxido a metal elemental. Su principal inconveniente es que su dureza es inferior a la de los sódico-cálcicos ordinarios.

Se emplea en vidrios ópticos, vidrios para aplicaciones eléctricas y electrónicas, vidrios especiales absorbentes de radiación X y gamma y en vidrios artísticos y decorativos. Estos últimos reciben internacionalmente de forma tan convencional como inadecuada la denominación de “cristal”<sup>[27]</sup> cuando poseen un contenido superior al 24% de  $\text{PbO}$ .

La fuente de plomo es el minio ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ) y en menor medida carbonato básico ( $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ).

*El óxido de cinc*, en cantidades hasta el 5% actúa manera favorable en la mayoría de los vidrios comunes. Mejora la resistencia química del vidrio, eleva el índice de refracción, aumenta la dureza y reduce el coeficiente de dilatación térmica. Además, durante el proceso de fusión reduce la viscosidad y mejora el afinado.

Las materias primas de cinc para vidrio pueden ser naturales o artificiales (preparados de óxido de cinc (blanco –más puro– o gris –con un 5 % de  $\text{PbO}$ –).

TIPO DE VIDRIO	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{MgO}$		$\text{PbO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{ZnO}$
Plano flotado	70-72	13-15	8-9,5	-1,5	-	0-1	-5	-	-	<0,3	-
Plano estirado	71-73	12-15	4-10	-2	-	0-1	1-4	-	-	<0,3	-
Envases	69-73	12-15	8-10	1-2,5	-	0-2	1-2,5	0,5	-	<0,1	-
Envases verdes	65-71	12-16	8-12	1-5	-	0-1	1-2	-	-	0,2-2	-
Servicio de mesa	71-74	11-15	7-9	1-2	-	0-4	0-2	0-3	-	<0,02	-
	50-72	10-14	0-7	2-5	2-10	-	0-5	-	-	<0,05	0-7
Cristal	55-62	0-3	0-3	-	0-1	8-14	-	0-3	24-35	<0,01	0-1
Pyrex®	79-81	-4		2-3	12,5-13	0-0,4		-	-	<0,04	-

Tabla 1. Composiciones de algunos vidrios industriales.

#### 5.1.4. Componentes secundarios

Los componentes secundarios actúan como colorantes, decolorantes, fluidificantes como fluoruros...

También en el proceso industrial se suele introducir agua (humedad del 4 al 5%) y fragmentos de vidrio de la misma composición que actúan acelerando las reacciones y mejorando la homogeneidad.

#### 5.1.5. Composiciones de algunos vidrios industriales

En la Tabla 1 se pueden ver las composiciones de algunos vidrios industriales.

#### 5.1.6. El vidrio sódico-cálcico

El vidrio calco-sódico, sódico-cálcico o *soda-lime*, es el tipo de vidrio más fabricado y usado, por eso se denomina también “vidrio común”. La producción industrial de este tipo de vidrios se realiza en hornos especiales, generalmente de balsa, calentados mediante la combustión de derivados del petróleo con apoyo, en muchos casos, de energía eléctrica a temperaturas que oscilan entre los 1450 °C y los 1600 °C. En estos hornos se introduce una mezcla en polvo ligeramente humedecida ( $\sim 5\%$  de agua) y previamente dosificada de las materias primas, entre las que destacan, además de la sílice, compuestos de sodio y calcio. Esta mezcla de materias minerales reacciona para formar el conjunto de silicatos que, combinados y mezclados, darán lugar al vidrio ordinario. Se fabrican fundamentalmente mediante el proceso de flotado en baño de estaño. En la Figura 10 podemos ver la estructura típica de un vidrio sódico-cálcico.

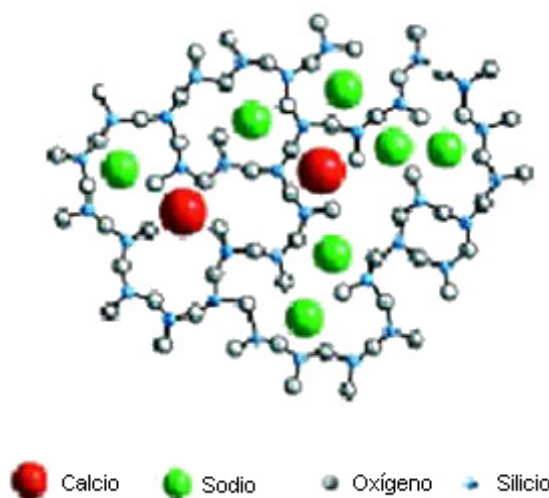


Figura 10. Representación estructural de un vidrio sódico-cálcico.

En cuanto a la composición, esta es variable dentro de unos intervalos y los valores indicativos se pueden ver en la Tabla 2.

Componente	% en peso
SiO <sub>2</sub>	69-74
Na <sub>2</sub> O	12-15
CaO	8-10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5-2
K <sub>2</sub> O	0-1
MgO	1-5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,3

Tabla 2. Composiciones de vidrios sódico-cálcico.

Aunque las propiedades varían según la composición específica y la historia térmica, se pueden dar algunos valores medios significativos de algunas de ellas, como se muestra en la siguiente tabla (Tabla 3).

Propiedad	Valor	Condiciones de medida
Densidad	2,47 g/cm <sup>3</sup>	25 °C
Coefficiente de dilatación lineal	$8,72 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$	25 °C
Conductividad térmica	0,002 cal/cm·s·°C	25 °C
Módulo de elasticidad	719 kbar	25°C
Módulo de Poisson	0,22	25 °C
Calor específico	0,20 cal/(g°C)	25 °C
Índice de refracción	1,510	589,3 nm
Resistencia química	13,52 ml de HCl 0,01N	DIN 12111
Resistencia a flexión	40-90 MPa	UNE 43-713-80
Dureza Knopp	450-500	UNE 43-721-84
Temperatura del punto superior de recocido	548 °C	ASTM-C
Temperatura del punto inferior de recocido	505 °C	ASTM-C
Punto de reblandecimiento	730 °C	ASTM-C

Tabla 3. Datos de algunas propiedades de vidrios sódico-cálcico y condiciones en las que fueron medidas <sup>[13]</sup>.

## 5.2. Procesos de fabricación

El proceso de elaboración del vidrio es largo y complejo y desde que se introduce la mezcla en el horno hasta que se obtiene el producto se puede dividir en dos partes diferenciadas: preparación de la masa vítrea y producción de piezas de vidrio.

### 5.2.1. Preparación de la masa vítrea

Es una primera fase en la tienen lugar cuatro etapas que se producen de manera sucesiva en el horno mediante un programa técnico complejo que comprende el sucesivo aumento de la temperatura hasta unos 1550 °C, seguido de un enfriamiento y un período de estabilización en el que la masa de vidrio debe alcanzar una rigurosa homogeneidad térmica. Las cuatro etapas que se suceden son:

*Reacción de los componentes y formación del vidrio.* Comprende una serie de transformaciones físicas y reacciones químicas a alta temperatura por las cuales la mezcla se transforma en una masa vítrea.

*Disolución del excedente de sílice sin reaccionar.* Después de la formación de la fase fundida, queda un exceso de sílice sin digerir por el vidrio. Su disolución se lleva a cabo por un lento proceso de difusión.

*Afinado del vidrio.* Una vez que toda la sílice se ha disuelto en el fundido, la masa vítrea presenta numerosas heterogeneidades de composición que han de difundirse para conseguir un vidrio lo más homogéneo posible. Este proceso de homogeneización de la masa vítrea fundida y de eliminación de parte de los gases disueltos y de las burbujas ocluidas se denomina “afinado”.

En esta etapa son de vital importancia las interacciones que se producen entre el vidrio y las fases gaseosas que se encuentran en contacto con él. En el proceso de afinado debe conseguirse la eliminación de todas las burbujas formadas anteriormente y de la mayoría de los gases disueltos. Se lleva a cabo mediante el empleo de agentes químicos (sulfato sódico, óxidos de arsénico y antimonio, peróxido de sodio, halogenuros, cloratos y percloratos...) y procedimientos físicos con bruscos calentamientos y enfriamientos continuos o mediante borboteadores de gas.

*Reposo y acondicionamiento térmico.* Se busca la homogeneidad térmica después de la etapa de afinado, para conseguir de esta forma uniformidad en la viscosidad, y con ello



en la velocidad de flujo, y un adecuado reparto de la materia para conseguir espesores uniformes y evitar defectos de forma.

### **5.2.2. Producción de piezas de vidrio**

Esta segunda etapa se divide en dos: conformación-moldeado del vidrio y enfriamiento y recocido.

#### **5.2.2.1. Procedimientos de conformación y moldeado**

Los vidrios poseen un intervalo térmico más o menos amplio que permite conformarlos según diversos procedimientos, que se adaptan fundamentalmente a su viscosidad. El valor de la viscosidad condiciona la utilización de un procedimiento u otro de moldeado y la cadencia y rendimiento de fabricación mediante sistemas automáticos. Distinguiremos dos tipos de fabricación de vidrio: vidrio hueco y vidrio plano.

##### **5.2.2.1.1. Fabricación de vidrio hueco**

La fabricación de todo objeto de vidrio hueco se efectúa por soplado, por prensado o combinación de ambos.

*Soplado a boca.* La caña (tubo metálico de aproximadamente metro y medio de longitud) posee una embocadura para soplar en un extremo y un ensanchamiento en el otro. El extremo ensanchado se introduce en el fundido para tomar una cantidad, que se reparte homogéneamente mediante el giro continuo de la caña. Se sopla en un molde inicial y se vuelve a sumergir en el fundido. Así sucesivamente hasta que con el estiramiento y espesor deseado se sopla en un molde final. Es el sistema más antiguo de todos, reservado en la actualidad a piezas de artesanía y fabricación de series cortas.

*Succión-soplado.* Primer sistema automático para la fabricación de botellas ideado por Owens en 1899. Se succiona el vidrio por medio de una preforma y después se sopla en un molde de acabado.

*Soplado-soplado.* La alimentación es mediante goteo de vidrio. Las gotas de vidrio que caen del canal de alimentación se conducen a un premolde donde se somete a un primer soplado, obteniéndose una preforma que se desmolda y se sopla en un molde de acabado.

*Prensado-soplado.* Se emplea en la fabricación de recipientes de boca ancha. Se diferencia del anterior por la formación de la preforma, que se hace mediante prensado y no por soplado.

*Laminado-soplado.* Se emplea para la fabricación de piezas de vidrio hueco de paredes delgadas como, por ejemplo, la fabricación de bombillas. Se utilizan máquinas que reciben un chorro continuo de vidrio que pasa a través de unos rodillos laminadores con depresiones, los cuales actúan como pequeños moldes formando pequeñas protuberancias en la lámina. La lámina generada cae en una cinta sin fin perforada y encima de cada perforación se sitúa una protuberancia de la lámina. Por encima de la cinta y sincronizada con las perforaciones hay una cadena de boquillas de soplado y por debajo otra de moldes.

*Centrifugado.* Se emplea en la conformación de piezas de gran tamaño y de forma preferentemente cónica o cilíndrica. La alimentación es por goteo de fundido sobre un molde en movimiento giratorio. El fluido se proyecta por acción de la fuerza centrífuga contra las paredes del molde.

#### **5.2.2.1.2. Fabricación de vidrio plano**

Se denomina “vidrio plano” al que ha sido conformado de forma laminar; las láminas pueden ser rigurosamente planas, curvadas o presentar relieve impreso en la superficie. Existen varios procedimientos, cada uno con sus equipos específicos, de estirado mecánico y laminado, además del proceso de flotado.

##### *Procesos de estirado mecánico*

Desarrollados a principios del siglo XX, se basan en la extracción vertical, a partir de un baño de vidrio fundido contenido en un horno balsa, de una lámina rectangular continua que se enfría cuidadosamente mediante diferentes sistemas de refrigeración para evitar su deformación. Existen diferentes procedimientos como el Colburn-Libbey-Owens, el Fourcault o el Pittsburgh.

##### *Procesos de laminado continuo*

El vidrio fundido contenido en un horno balsa, una vez afinado, se lleva a una zona de acondicionamiento térmico que tiene una salida al exterior por donde rebosa el vidrio a unos rodillos laminadores. Se puede así conformar vidrio laminado impreso, armado

(introduciendo una tela metálica en medio de la hoja) o pulido. El vidrio laminado tiene numerosas irregularidades por ambas caras, por lo que se somete a procesos de desbaste y pulido mediante costosos sistemas mecánicos para lograr la planicidad, uniformidad y transparencia exigidas.

### ***El proceso de flotado***

En el corazón de la industria mundial del vidrio se encuentra el proceso *float*, inventado por Sir Alastair Pilkington en 1952 y dado a conocer por la compañía Pilkington Brothers en 1959, que constituyó una auténtica revolución en la industria <sup>[28]</sup>. A través de él se producen vidrios incoloros y de color para la construcción, vehículos, etc. Este proceso, con el que originalmente solo se podía hacer vidrio de 6 mm, ahora produce vidrios extrafinos de solo 0,4 mm de espesor y vidrios extragrosos de hasta 25 mm (aunque lo normal es que el espesor varíe entre 2 y 19 mm) y con dimensiones de hoja continua de hasta 4 m.

El vidrio fundido en un horno balsa de grandes dimensiones, afinado y acondicionado térmicamente a una temperatura de aproximadamente 1000 °C, se vierte de forma continua sobre un baño de estaño fundido de unos 30 cm de profundidad. La mezcla flota sobre el estaño, se expande y forma una superficie nivelada. El espesor se controla con la velocidad a la que se retira la hoja de vidrio del baño de estaño. Después del recocido (enfriado controlado), el vidrio emerge como un producto pulido “a fuego” por su parte superior y por la inferior con el pulido especular que le comunica la superficie libre del baño de estaño sobre la que se desliza. Con superficies virtualmente paralelas no hay necesidad de operaciones de desbaste y pulido posterior.

Para proteger el baño de la oxidación es preciso mantener una atmósfera reductora en la cámara que se consigue haciendo pasar una corriente de nitrógeno con un 0,5% de hidrógeno. El baño de estaño está dividido en varias zonas calentadas eléctricamente a temperaturas diferentes rigurosamente controladas. En una primera zona, mantenida a unos 1020 °C, el vidrio se extiende sobre el baño metálico. Con arreglo a su densidad y a su tensión superficial, cada vidrio alcanza un espesor determinado. Para un vidrio sódico-cálcico ordinario este espesor es de 6,3 mm. El vidrio pasa entonces a una segunda zona en la que, mediante un sistema de refrigerantes, se enfría a unos 700 °C. En una tercera zona se vuelve a calentar a 850 °C y adquiere su pulido a fuego y su

espesor definitivo. A continuación se descende nuevamente la temperatura hasta 650 °C y finalmente abandona el baño de estaño para pasar al túnel de recocido.

Además de la elevada calidad del vidrio obtenido por este proceso hay que reseñar la elevada velocidad de extracción que se consigue.

Hay unas 260 plantas *float* en todo el mundo, con una producción combinada de alrededor de 800.000 toneladas de vidrio por semana. Una planta *float*, que opera sin detenerse entre 11-15 años, produce alrededor de 6000 kilómetros de vidrio al año en espesores de 0,4 a 25 mm y en anchos de hasta 4 metros. Se ha otorgado la licencia para el proceso *float* a más de 40 fabricantes en 30 países, lo que da idea de la importancia del proceso.

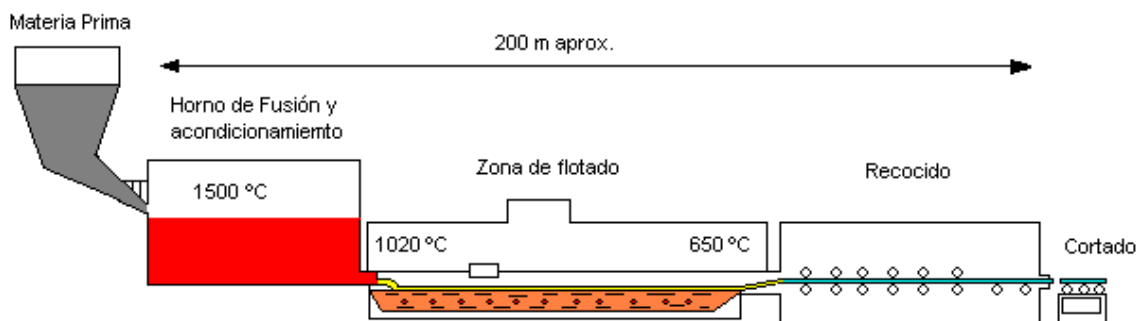


Figura 11. Diagrama del proceso para la producción de vidrio flotado.

#### 5.2.2.2. Enfriamiento y recocido del vidrio

Una vez obtenida la forma, el vidrio debe enfriarse y pasar de un estado plástico a otro rígido con la suficiente lentitud para que su estructura se relaje lo más uniformemente posible y adquiera en todos los puntos el mismo volumen específico. Si el enfriamiento se hace de forma inadecuada se generan tensiones mecánicas en su seno que lo hacen inservible para el uso. En los vidrios comunes son tolerables tensiones residuales.

Mientras el vidrio está en estado plástico-viscoso se puede enfriar rápidamente, pero a partir de la temperatura de reblandecimiento, y en particular en el intervalo de relajación, hay que proceder muy cuidadosamente para evitar la generación de tensiones. Debido a la baja conductividad calorífica del vidrio, la disipación térmica no tiene lugar de igual forma en toda la masa, sino que se establece un gradiente de temperatura desde el interior de la pieza hacia la superficie.

Las capas exteriores se enfrían más rápidamente, alcanzan su rigidez y contraen antes que las interiores. Al enfriarse más tarde, las capas interiores no pueden contraerse libremente debido a la oposición que presentan las capas exteriores que ya se encuentran rígidas y “tiran” de ellas impidiendo que alcancen, al enfriarse, el equilibrio dimensional que exige su coeficiente de dilatación. Mientras se mantiene el gradiente térmico, las capas interiores quedan sometidas a fuerzas de compresión y las exteriores a tracción. Cuando se iguala la temperatura las tensiones se hacen permanentes con una distribución análoga al gradiente térmico inicial que las originó, pero invirtiéndose su signo, es decir, esfuerzos de compresión en superficie y de tracción en el interior.

Se pueden ver las tensiones originadas por la desaparición rápida de un gradiente de temperatura al que se encuentra sometido una hoja plano paralela de vidrio en la Figura 12.

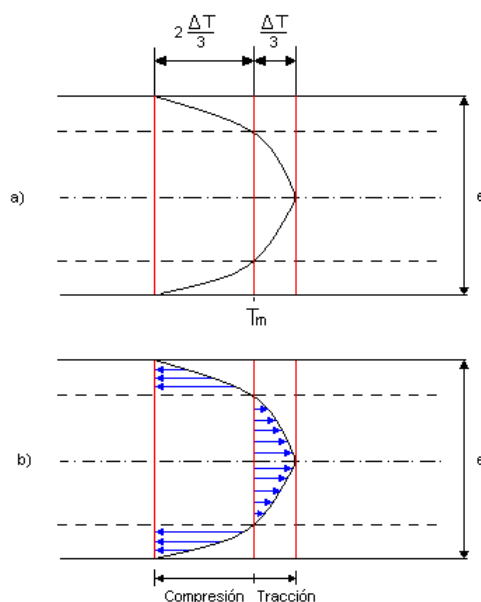


Figura 12. a) Gradiente térmico en una hoja plano paralela de vidrio de espesor “e” donde  $\Delta T$  es la diferencia máxima de temperatura entre la superficie del vidrio y el interior. b) Distribución de tensiones originadas por la desaparición rápida de dicho gradiente [1].

Las tensiones generadas por el enfriamiento dentro del intervalo de recocido son permanentes, mientras que las generadas por el enfriamiento por debajo del punto inferior de recocido son temporales y se eliminan al desaparecer el gradiente térmico.

En la práctica industrial el enfriamiento del vidrio se hace de tal forma que en el menor tiempo posible se reduzcan sus tensiones por debajo del límite máximo tolerable. El mecanismo de flujo viscoso que favorece la relajación está favorecido por la temperatura y el tiempo. Se puede elegir entre dos opciones: un breve calentamiento por

encima de la temperatura superior de recocido, seguido de un prolongado período de enfriamiento, o bien un largo calentamiento por encima de la temperatura inferior de recocido seguido de un enfriamiento rápido.

La primera opción tiene el inconveniente de que un elevado calentamiento puede provocar deformaciones en la pieza y el segundo requiere mucho tiempo. Así pues, se establece un ciclo de recocido específico para cada tipo de piezas que consta de tres etapas: una primera de estabilización térmica, en la cual el vidrio se mantiene a una temperatura constante próxima a la del punto superior de recocido; una segunda etapa de enfriamiento crítico a una temperatura ligeramente por debajo del punto inferior de recocido y una tercera de enfriamiento rápido. De esta forma, se utilizan curvas de recocido específicas para cada tipo de vidrio que dependen de su forma y espesor.

## 6. PROPIEDADES

Las propiedades de los vidrios abarcan un amplio rango de valores que dependen fundamentalmente de la composición química y de la historia térmica. Además hay que señalar que el vidrio es un material isotrópico, es decir, sus propiedades son independientes de la dirección en que se consideren e iguales en todos los puntos de la masa vítrea homogénea.

### 6.1. Viscosidad

La viscosidad es la responsable de que los vidrios puedan subenfriarse y alcanzar el estado rígido sin cristalización. Asimismo, determina el comportamiento de los vidrios en un amplio margen de temperaturas y condiciona la fabricación, pues es clave en la fusión, el afinado y el recocido.

La viscosidad en el rango de baja temperatura se mide mediante la variación de la temperatura a la que se somete una fibra de vidrio hasta conseguir un cierto grado de elongación. Pero dada la complejidad de medida, se ha definido una serie de puntos fijos de viscosidad en función de la temperatura [14]:

*Softening point o punto de Littleton.* Es la temperatura a la cual una fibra de vidrio de 230 mm de longitud y de 0,55 a 0,75 mm de diámetro experimenta un estiramiento de 1 mm por minuto cuando se calienta suspendida en un horno de características específicas. El valor de viscosidad que le corresponde es  $10^{7,6}$  dPa·s (poise).

*Punto superior de recocido o annealing point.* Temperatura que limita superiormente el intervalo de recocido del vidrio. Es la temperatura a la que el vidrio relaja el 95% de sus tensiones en el plazo de 15 minutos. Debido a la dependencia de la composición, se define como un punto en el cual la viscosidad del vidrio es  $10^{13}$  dPa·s.

*Punto inferior de recocido o strain point.* Temperatura que limita inferiormente el intervalo de recocido del vidrio. Es la temperatura a la que el vidrio relaja el 95% de sus tensiones en el plazo de 15 horas. Debido a la dependencia de la composición, se define como un punto en el cual la viscosidad del vidrio es  $10^{14,5}$  dPa·s.

*Punto de reblandecimiento.* Aunque no es un punto fijo de viscosidad, pues depende del instrumento de medida, el punto de reblandecimiento dilatométrico se define como un

punto de viscosidad entre  $10^{11}$  y  $10^{12}$  dPa·s en el cual las tensiones se relajan en unos 15 segundos.

La viscosidad y, más concretamente, los puntos fijos de viscosidad determinan la fabricación del vidrio y además de la influencia que tiene la temperatura, ha de tenerse en cuenta la influencia del tiempo.

## 6.2. Densidad

Es un parámetro relativamente fácil de medir, dado que no hay porosidad ni bordes de grano. Al depender directamente de la composición, puede usarse como medida directa de la homogeneidad del vidrio.

## 6.3. Propiedades mecánicas

El comportamiento del vidrio ante los distintos esfuerzos a los que se puede ver sometido durante su uso puede limitar su aplicación. El vidrio presenta elevada dureza, alta fragilidad y baja resistencia a la fractura.

### 6.3.1. Elasticidad

Si un cuerpo se somete a la acción de una fuerza, sufre una deformación más o menos acusada. Si al cesar la fuerza deformadora recupera totalmente su forma original se dice que su comportamiento es elástico. Los cuerpos elásticos cumplen la ley de Hooke, que afirma que, siempre y cuando la deformación no pase de cierto límite, existe una proporcionalidad entre la tensión  $\sigma$ , o fuerza aplicada por unidad de superficie, y la deformación producida  $\varepsilon$ :

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad [1]$$

Donde E es un factor característico de cada material denominado “módulo de elasticidad o de Young”. Cuanto más elástico es un material, mayor es su deformación y menor es su módulo de Young.

Los vidrios por debajo de su temperatura de relajación presentan un intervalo de deformación elástica ideal y una fractura frágil que se produce espontáneamente cuando se sobrepasa su límite de elasticidad. Este comportamiento ideal deja de manifestarse si la tensión se aplica sobre áreas muy reducidas o si actúa durante tiempos muy prolongados. La fragilidad del vidrio se debe a la escasa velocidad con que se relajan en



él las tensiones mecánicas aplicadas, ya que en estado rígido no presenta deformación plástica que pueda absorber la energía aplicada, como se puede ver en la Figura 13.



Figura 13. Diagrama tensión-deformación que muestra el comportamiento del vidrio <sup>[12]</sup>.

Si la tensión aplicada actúa en sentido de tracción, su valor se puede expresar como el cociente de la fuerza aplicada  $F$  y la sección transversal  $S$  de la muestra. De igual manera, la deformación se puede expresar como el cociente entre el alargamiento  $\Delta l$  y la dimensión inicial  $l_0$ .

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad [2] \quad \text{y} \quad \varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad [3]$$

Lo que implica que el módulo de Young se puede expresar como:

$$E = F \cdot \frac{l_0}{S \cdot \Delta l} \quad [4]$$

De esta forma se puede ver que cuanto mayor es la elongación producida a una tensión determinada, menor es el módulo de Young. Como la elongación depende de la deformación de los enlaces, son los materiales más rígidos, con enlaces más fuertes, los que presentan mayor módulo de Young.

En el caso de la sílice vítrea, el valor que le corresponde es de 71 GPa. Con la incorporación de álcalis al vidrio este valor decrece a medida que disminuyen los enlaces Si-O-Si. Sin embargo, la adición de óxidos alcalinotérreos y otros óxidos a un vidrio binario de silicato produce un aumento del módulo de elasticidad que supera incluso al de la sílice vítrea. Este hecho se debe a que la entrada de tales iones en el vidrio determina la unión de oxígenos no puente, que resultará tanto más rígida cuanto

mayor sea la intensidad de campo del catión y cuanto más se rellenen los huecos intersticiales de la red vítrea, dificultando así la deformación reticular.

### 6.3.2. Resistencia mecánica

La resistencia mecánica de los vidrios se halla muy por debajo de la que deberían tener con arreglo a su estructura, ya que no suele alcanzar ni siquiera el 0,5% del valor teóricamente calculado. Esta enorme diferencia entre la resistencia real y la teóricamente calculada, aunque restrictiva, abre la vía de la búsqueda de posibilidades de tratamientos de reforzamiento.

#### 6.3.2.1. Resistencia mecánica teórica y real

La resistencia mecánica de un material puede definirse como la resistencia que opone a la acción de fuerzas mecánicas externas o internas. Su valor teórico depende de la rigidez de los enlaces de los elementos constituyentes. El modelo adoptado para establecer la resistencia teórica del vidrio se basa en el diagrama de variación de las fuerzas de unión entre dos átomos en función de su distancia <sup>[29]</sup>. Aplicando este modelo al enlace Si-O y considerando que esta variación se ajusta a una función sinusoidal se obtiene que:

$$\sigma = \sigma_t \cdot \sin \frac{2 \cdot \pi \cdot x}{\lambda} \quad [5]$$

En donde  $\sigma_t$  es el esfuerzo máximo para separar un átomo de oxígeno de uno de silicio y  $\frac{\lambda}{2}$  el intervalo de variación de las fuerzas interatómicas. Además  $a_0$  es la distancia de equilibrio en la dirección x. Véase la Figura 14.

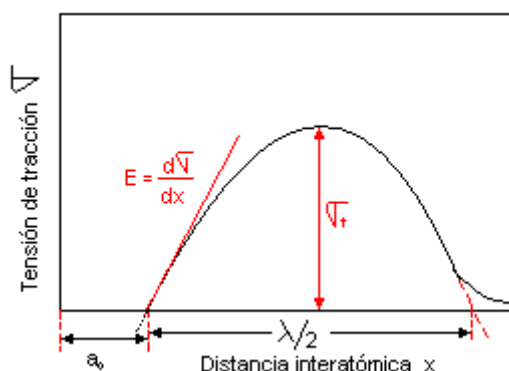


Figura 14. Diagrama de variación de las fuerzas de cohesión en función de la distancia interatómica <sup>[1]</sup>.

Por lo tanto:

$$\frac{d\sigma}{dx} = \frac{2 \cdot \pi}{\lambda} \sigma_t \quad [6]$$

Como  $E = \frac{\sigma}{x/a_0} \quad [7] \quad \Rightarrow \quad \frac{d\sigma}{dx} = \frac{E}{a_0} \quad [8]$

Se obtiene  $\sigma_t = \frac{E \cdot \lambda}{2 \cdot \pi \cdot a_0} \quad [9]$

En todos los vidrios de silicato cabe esperar que  $\lambda/a_0$  sea constante, con lo que la resistencia máxima teórica es proporcional al módulo de Young. Si admitimos que la distancia de equilibrio sea igual a  $\lambda/2$ , y para un valor de E igual a  $7,2 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2$ , se obtiene un valor de la resistencia teórica de unos  $2,2 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2$  (22000 MPa).

Los valores de resistencia obtenidos para vidrios sódico-cálcicos suelen encontrarse en torno a 50 y 100 MPa.

Esta notable discordancia entre los valores calculados y observados, así como la fuerte dispersión de los resultados en una misma serie de muestras, se debe a las condiciones de la superficie del vidrio, los cantos de corte de las probetas de ensayo y su forma, y el método de ensayo usado.

Existen grietas muy pequeñas o microfisuras de forma semielíptica (bolsas) en la superficie del vidrio que actúan como lugares de concentración de las tensiones mecánicas aplicadas y, en consecuencia, como centros de iniciación de fractura. Sobre su origen hay diversas teorías, como la de que se deben a la abrasión que se produce durante la manipulación del vidrio, la que indica que se producen durante el enfriamiento como consecuencia de la diferente concentración de las microheterogeneidades del vidrio, o la que señala que son resultado de las tensiones originadas en la superficie límite de las fases separadas. De aquí la expresiva frase de Littleton: «Al medir la resistencia mecánica del vidrio, lo que en realidad se determina es la debilidad de su superficie.»

El primero en considerar y aplicar un tratamiento matemático a la influencia de las microfisuras en la resistencia mecánica del vidrio fue C. E. Inglis<sup>[30]</sup> en 1913. Si se considera una microfisura semielíptica de semiejes a y b, sobre la que actúa una tensión

de rotura  $\sigma$  perpendicular a su eje principal  $2a$  (véase la Figura 15), se deduce la tensión máxima  $\sigma_t$  que puede soportar un vidrio en el punto de mínima curvatura de la elipse:

$$\sigma_t = \sigma \cdot \left(1 + \frac{2 \cdot a}{b}\right) \quad [10]$$

Si el radio mínimo de curvatura  $r_g$  en función de los semiejes de la elipse es:

$$r_g = \frac{b^2}{a} \quad [11] \quad \text{implica que} \quad \sigma_t = \sigma \cdot \left(1 + 2 \sqrt{\frac{a}{r_g}}\right) \quad [12]$$

Lo que supone que en el caso de microfisuras alargadas en la que  $r_g \ll a$  y  $a \gg b$  se cumple aproximadamente:

$$\sigma_t = 2 \cdot \sigma \cdot \sqrt{\frac{a}{r_g}} \quad [13]$$

La microfisura ejerce así un efecto multiplicador o amplificador sobre la tensión en la punta del defecto en un grado que depende de la orientación y geometría de la grieta, y que permite que el vidrio rompa ante esfuerzos relativamente pequeños.

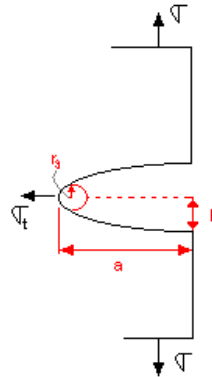


Figura 15. Esquema de una microfisura elíptica que muestra la formación de la tensión máxima en el punto de mínimo radio de curvatura al aplicar una tensión  $\sigma$  perpendicular a su semieje mayor.

Posteriormente A. A. Griffith <sup>[12] [31]</sup> postuló que en todos los materiales frágiles existe una población de fisuras y defectos pequeños que tienen una variedad de tamaños, geometrías y orientaciones. Al aplicar un esfuerzo de tracción la rotura ocurrirá cuando la resistencia de cohesión teórica del material sea superada en la punta de uno de sus defectos. Esto conduce a la formación de una grieta que se propaga rápidamente. Si no existen defectos, entonces la resistencia a la fractura será igual a la resistencia de cohesión del material.

De los valores de resistencia medidos para el vidrio se deduce que el radio de las microfisuras en su vértice es de 5 a 10  $\mu\text{m}$ .

Otro factor que se debe tener en cuenta es la *fatiga dinámica*, es decir, que cuanto más lentamente aumenta la intensidad de carga que se aplica menor es la tensión a la cual se produce la rotura del vidrio. Lo mismo ocurre cuanto más largo sea el tiempo que se mantiene la tensión, lo que produce *fatiga estática*.

La absorción de agua por las microfisuras tiene un efecto destructivo, al aumentar la fatiga y debilitar el vidrio.

### 6.3.2.2. Fractura

Durante la propagación de la grieta se produce lo que se denomina “liberación de energía de deformación elástica”, o sea, de parte de la energía que es almacenada en el material cuando es deformado elásticamente. También se forman nuevas superficies en las caras de la grieta cuando esta se extiende, lo cual origina un incremento en la energía superficial del sistema. Griffith desarrolló un criterio para la propagación de una grieta elíptica realizando un balance energético entre estas dos energías. Demostró que la tensión crítica que se requiere para propagar una grieta en un material viene dado por:

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{2 \cdot E \cdot \gamma}{\pi \cdot a}} \quad [14]$$

En donde  $E$  es el módulo de elasticidad,  $\gamma$  la energía superficial específica y  $a$  la mitad de la longitud de una microgrieta.

Irwin <sup>[32]</sup> introdujo un factor  $K_I$ , denominado “factor de intensidad de tensión” en el modo I (uno) de fractura, referido a deformaciones planas, en el cual queda englobada la dimensión de la fisura y que es independiente de la forma y posición de esta.

$$K_I = Y \cdot \sigma \cdot \sqrt{\pi \cdot a} \quad [15]$$

En que  $Y$  es un parámetro sin dimensiones que depende de la geometría de la pieza y la grieta. Cuando la tensión alcanza un valor crítico  $\sigma_c$ , por encima del cual se produce una fractura instantánea del material, se obtiene el valor crítico de tensión  $K_{IC}$  o tenacidad de fractura en deformaciones planas <sup>[12]</sup>:

$$K_{IC} = Y \cdot \sigma_c \cdot \sqrt{\pi \cdot a} \quad [16]$$

La tenacidad de fractura es una medida de la resistencia del material a la fractura frágil cuando una grieta está presente. Cuanto mayor es  $K_{IC}$  menos frágil es un material.

#### **6.3.2.3. Procedimientos para aumentar la resistencia mecánica del vidrio**

La diferencia entre el valor calculado y teórico, aunque puede parecer restrictiva, abre un amplio margen de posibilidades para el reforzamiento mecánico mediante diversos tratamientos. Ello, unido a las prestaciones que, cada vez con mayores niveles de seguridad, se le exigen al vidrio, ha generado numerosos trabajos planteados para tratar de mejorar en lo posible los valores prácticos.

Puesto que la causa que origina el debilitamiento mecánico del vidrio en más de dos órdenes de magnitud radica en la existencia de microfisuras superficiales, cabe pensar en dos posibilidades de actuación contra ellas: una sería la eliminación mediante pulido a fuego o ataque químico seguida de un tratamiento protector que impida su reaparición, y otra el empleo de procedimientos neutralizantes de dichas fisuras (templado).

El poco éxito obtenido mediante recubrimientos protectores con películas metálicas, polímeros orgánicos y siliconas descarta la primera alternativa. En la actualidad los principales métodos de reforzamiento mecánico del vidrio son los que generan tensiones de compresión neutralizantes en las capas superficiales. Esta capa superficial de tensiones a compresión actúa como una coraza protectora, al incrementar la resistencia mecánica del vidrio en el valor de la tensión generada. Los principales métodos de reforzamiento mecánico del vidrio son el templado térmico y el templado químico.

##### **6.3.2.3.1. Templado térmico**

El vidrio, ya con su forma definitiva, se calienta hasta una temperatura ligeramente inferior a la de reblandecimiento y a continuación se enfría bruscamente, bien por inmersión en un baño de sales fundidas, aceite, siliconas o, lo que es más frecuente, proyectando sobre su superficie multitud de chorros de aire frío. Se generan de esta forma tensiones de compresión superficiales que hacen aumentar la resistencia mecánica y térmica del vidrio, sin que sus propiedades luminosas o energéticas se vean alteradas. En caso de rotura, se fragmenta en trozos muy pequeños, reduciendo al máximo el riesgo de heridas y daños materiales de personas y bienes que se encuentren junto a este, por lo que es considerado un vidrio de seguridad.

Durante el rápido enfriamiento las capas superficiales adquieren su rigidez antes que las capas internas, que se encuentran en estado plástico, e impiden que estas se contraigan en la medida que deberían. De este modo la superficie del vidrio queda sometida a fuerzas de compresión dirigidas paralelamente a ella y, en el interior, fuerzas a tracción (véase la Figura 12). Las intensidades de las fuerzas varían en función del gradiente térmico establecido, como ya se ha explicado en el apartado 5 de esta introducción. La magnitud de las tensiones generadas será tanto mayor cuanto mayor sea el gradiente térmico inicial (cuanto mayor sea la temperatura de calentamiento y más baja la de enfriamiento), mayor sea el espesor del vidrio, menor su conductividad térmica y mayor su coeficiente de dilatación.

Los vidrios templados térmicamente deben presentar una densa y uniforme distribución superficial de las zonas de tensión para que, si se rompen, lo hagan en numerosos y pequeños fragmentos. Existe una relación entre la tensión de tracción máxima y el tamaño de los fragmentos de rotura.

Por temple térmico no puede aumentarse la resistencia mecánica del vidrio por encima de unos 180 MPa. Junto con esta limitación hay que señalar el inconveniente de que dicho tratamiento no proporciona buenos resultados en vidrios de espesores inferiores a 3 mm ni en piezas de forma geométrica irregular. La normativa española actual (UNE-EN 12150-1:2000) exige una resistencia mínima de 120 MPa, además de estudios y ensayos de fragmentación con un tamaño máximo de los fragmentos de rotura para poder ser considerado vidrio de seguridad.

La mayor parte del vidrio de seguridad tensionado que se produce industrialmente se obtiene por temple térmico, cuyo proceso industrial está ampliamente extendido. Así, los equipos para templado térmico están muy desarrollados, y en la actualidad existen trenes de templado térmico que permiten una muy alta producción de piezas, así como la realización de curvado y templado conjuntamente. De la misma forma se ha desarrollado una amplia normativa en cuanto a las piezas de vidrio templado de seguridad.

Un tipo específico de templado térmico es el denominado “termoendurecido”. Es un vidrio de resistencia final inferior a la del templado térmico convencional, en torno a los 120 MPa. El proceso para su obtención difiere del templado térmico convencional en la etapa de enfriamiento, que se hace de forma más lenta y variando las presiones de los

chorros de aire. Se consigue de esta forma un vidrio que no es de seguridad y que puede presentar ventajas frente al convencional de seguridad en algunas aplicaciones.

#### 6.3.2.3.2. Templado químico

El templado químico consiste en la generación de tensiones de compresión producidas por una modificación superficial de la composición química del vidrio. Los procedimientos pueden dividirse en dos grupos, la creación de capas superficiales de menor coeficiente de dilatación que el vidrio base y el intercambio iónico de iones de vidrio por otros de mayor tamaño procedentes de una fuente exterior <sup>[1]</sup>.

En cuanto al primer grupo, se forman capas superficiales por diferentes técnicas, que tienen menor coeficiente de dilatación que el vidrio base; así, durante el enfriamiento el interior se contrae en mayor medida que la superficie y esta queda sometida a compresión. De los diferentes métodos existentes (recubrimiento de un vidrio por otro de menor coeficiente de dilatación, desalcalinización superficial de los iones del vidrio mediante una atmósfera húmeda de  $\text{SO}_3$ ...), solo el intercambio de iones de la superficie del vidrio por otros de menor tamaño que provienen de una fuente exterior tiene algún interés práctico. *El intercambio de iones de la superficie del vidrio por otros de menor tamaño* tiene su interés en un proceso concreto: el intercambio de iones de sodio de un vidrio de silicato-aluminato-sódico por iones de litio mediante la inmersión del vidrio en sales de litio fundidas. Este proceso se efectúa a una temperatura superior a la del punto superior de recocido. De esta forma se puede además conseguir una desvitrificación superficial controlada, que conduzca a la creación de fases cristalinas de menor coeficiente de dilatación ( $\beta$ -espodumena y  $\beta$ -eucryptita).

En cuanto al segundo grupo, el intercambio de iones de la superficie del vidrio por otros de mayor tamaño, producen una compresión reticular superficial que se explica en el siguiente apartado.

##### 6.3.2.3.2.1. Intercambio de iones de la superficie del vidrio por otros de mayor tamaño

Para la práctica industrial el que resulta de más interés es, sin duda, el proceso de intercambio de iones de la superficie del vidrio por otros de mayor tamaño, especialmente con vidrios sódico-cálcicos.



Las capas tensionadas se forman en este caso por la sustitución de iones alcalinos de la superficie del vidrio por otros de mayor tamaño, que entran forzosamente en los huecos reticulares que dejan vacantes los iones salientes y producen una compresión reticular superficial. La efectividad del reforzamiento depende del espesor de capa intercambiada, de la tensión generada por el cambio de volumen iónico y de la relajación de las tensiones producidas.

El intercambio iónico se lleva a cabo por intercambio de iones monovalentes (además de los metales alcalinos Li, Na, K, Rb, Cs, también Ag y Cu) de forma que los iones de mayor volumen procedentes de fuentes externas sustituyen a iones de menor volumen en las capas superficiales del vidrio.

Generalmente el intercambio que tiene lugar es el de los iones de sodio contenidos en la superficie del vidrio por iones de potasio que provienen de una fuente externa (véase la Figura 16), aunque también se pueden realizar otros intercambios. La temperatura de trabajo del proceso es inferior a la del punto superior de recocido y, en general, a la del punto inferior de recocido.

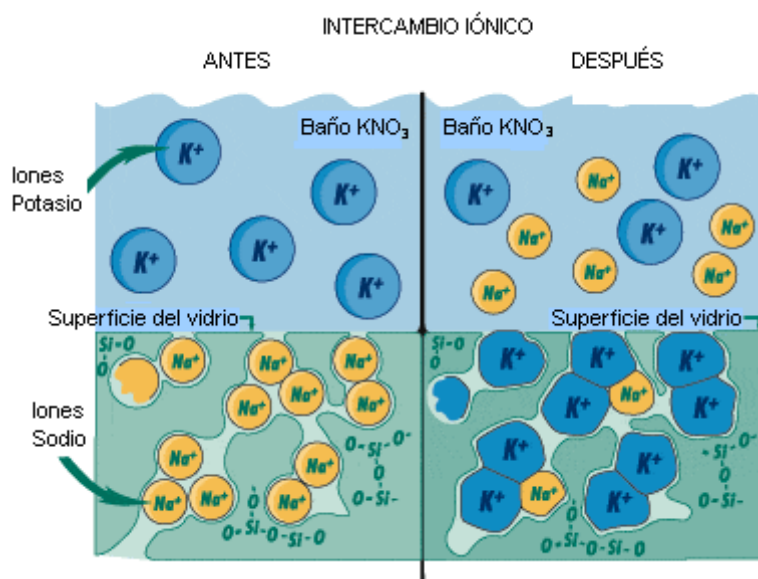


Figura 16. Representación del intercambio iónico entre los iones de sodio de la superficie de un vidrio de silicato sódico con los iones de potasio procedentes de una sal fundida en la que está inmerso el vidrio <sup>[33]</sup>.

A diferencia de la curva parabólica de tensiones que presentan las láminas de vidrio templadas térmicamente, la compresión superficial producida por la penetración de iones voluminosos origina un perfil rectilíneo con un gradiente de tensiones de

compresión mucho más acusado y con una amplia zona central con tensiones de tracción constantes y de baja intensidad (Figura 17).

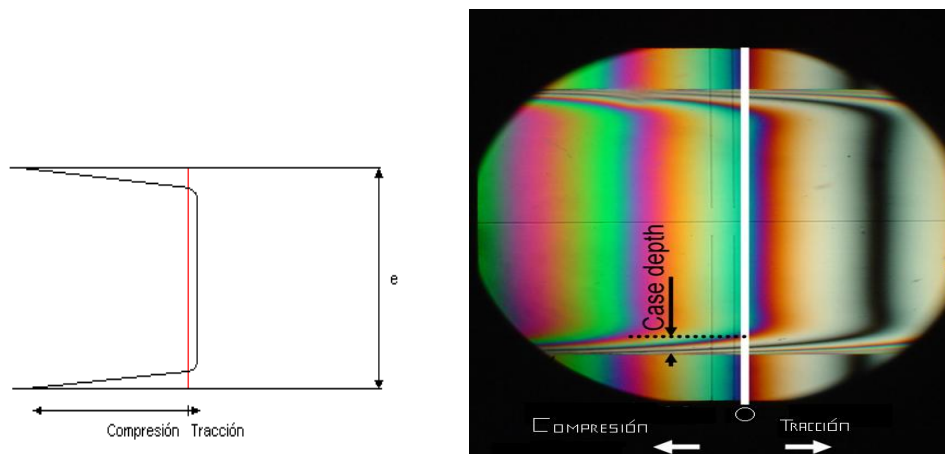


Figura 17. Distribución de tensiones en un vidrio templado químicamente de forma esquemática <sup>[10]</sup> y mediante polariscopio equipado con compensador Babinet <sup>[34]</sup>.

Las tensiones de compresión generadas en la superficie del vidrio se deben a la entrada de iones de mayor volumen en el lugar que ocupaban iones de radio iónico menor, que quedan encajados “a compresión”. Cuanto mayor sea la entrada de iones, mayor compresión se genera en la superficie. Pero a medida que aumenta la concentración de iones intercambiados en la superficie del vidrio, el gradiente de concentración motor de la difusión va disminuyendo, con lo cual la movilidad iónica también. La difusión del fundido hacia la superficie del vidrio disminuye al aumentar la concentración de iones voluminosos en la superficie del vidrio y además las capas de iones cambiadas dificultan la entrada y salida de nuevos iones.

Por otra parte, a elevada temperatura se produce una acomodación iónica que provoca una relajación de las tensiones debido al flujo viscoso. Asimismo, en ausencia de sal fundida se origina un mecanismo de difusión interno en el vidrio que tiende a homogeneizar su composición, ya que el gradiente de composición no puede mantenerse a temperatura elevada en ausencia de sal fundida (redistribución iónica). Este efecto de relajación explica que a cada temperatura de tratamiento iónico haya un tiempo para el cual se obtiene una resistencia mecánica máxima. Para tratamientos más prolongados predomina el efecto de la relajación sobre la cinética de difusión <sup>[35]</sup>.

Por lo tanto, la temperatura y el tiempo de tratamiento son las variables que controlan el proceso de templado químico en lo que a la generación de tensiones se refiere.

### 6.3.2.3.2.1.1. Intercambio iónico

Cuando un vidrio que contiene un ión monovalente A, se introduce en el seno de una sal fundida que contiene un ión monovalente B se establece un intercambio entre los iones monovalentes de ambas fases, pasando iones  $A_v$  del vidrio a la sal ( $A_s$ ) e iones  $B_s$  de la sal al vidrio ( $B_v$ ):



En el fundido de sal, la transferencia de cationes tiene lugar por difusión y convección. En la interfase vidrio-sal fundida la convección se ve limitada por la fricción, por lo que en esta región frontera la movilidad iónica es debida fundamentalmente a la difusión.

En el vidrio la transferencia de masa se debe exclusivamente a la difusión de los cationes, la cual es un proceso relativamente lento <sup>[36]</sup>. La relación de equilibrio puede expresarse mediante la constante de equilibrio termodinámico:

$$K = \frac{a_{A_s} \cdot a_{B_v}}{a_{A_v} \cdot a_{B_s}} \quad [18]$$

El valor de K indica cuantitativamente la preferencia de cada fase por las distintas especies iónicas, es decir, en que sentido está favorecida la relación de cambio. Si  $K > 1$ , existe una selectividad del vidrio por la especie B; si  $K < 1$ , es mayor la afinidad por la especie A, y si  $K = 1$ , no existe selectividad preferente <sup>[1]</sup>. Esto implica que la composición del baño de sal fundida es uno de los parámetros que rigen el proceso.

El tratamiento del problema del intercambio es complejo, pues no se difunde una especie solamente, sino dos que se mueven en sentido contrario y con características iónicas diferentes y, por tanto, con distinto coeficiente de difusión. Los coeficientes de difusión de cada ión ( $D_A$  y  $D_B$ ) varían en el transcurso del proceso. El cambio iónico está gobernado por un proceso de difusión en estado no estacionario que se estudia mediante la segunda ley de Fick <sup>[37]</sup>.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad [19]$$

Doremus <sup>[38]</sup>, partiendo del supuesto de que cada uno de los iones actúa de acuerdo con su coeficiente de autodifusión y del principio de electroneutralidad, deduce a partir de la

ecuación de Nernst-Planck un coeficiente de interdifusión  $\bar{D}$  cuyo valor en soluciones ideales viene dado por la siguiente expresión:

$$D = \frac{D_A \cdot D_B}{X_A \cdot D_A + X_B \cdot D_B} \quad [20]$$

En donde  $X_i$  representa la fracción molar del componente  $i$  en el vidrio.

Además, los coeficientes de difusión varían con la temperatura de acuerdo con la función de Arrhenius:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_{act}}{RT}\right) \quad [21]$$

En donde  $D_0$  es un factor de frecuencia y  $E_{act}$  es la energía de activación.

Tanto los coeficientes de autodifusión como el de interdifusión han sido medidos para diferentes vidrios y se han encontrado resultados muy diversos, incluso en vidrios de la misma composición. La explicación más aceptada a este fenómeno es que es debido a la historia térmica del vidrio <sup>[36]</sup>. En general, el catión más grande es el que tiene un coeficiente de autodifusión más bajo a una temperatura dada y limita por tanto la difusión.

Partiendo de la ecuación [19], en la que  $D$  es el coeficiente de interdifusión independiente de la concentración, se puede describir la variación de la concentración  $C(x,t)$ , con la distancia de intercambio y el tiempo. Se delimitan las condiciones de contorno del problema y se obtiene la solución analítica de la ecuación diferencial [19]:

$$C(0,t) = C_0 \quad ; \quad C(x,0) = 0 \quad [22]$$

Condiciones de contorno del intercambio considerando la Figura 18, en la que  $x = 0$  para interfase vidrio-sal.

$C_0$  es la concentración de equilibrio del catión en la interfase sal fundida-vidrio que se considera constante. Es la concentración máxima del ión entrante en la interfase de contacto sal fundida-vidrio.

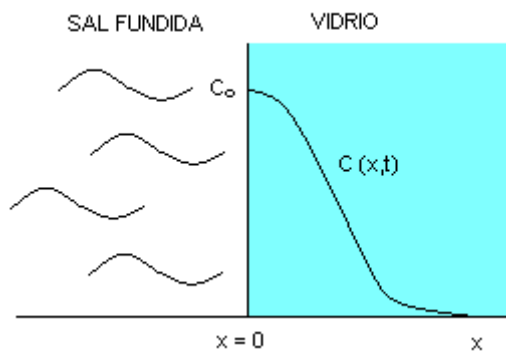


Figura 18. Zona de intercambio iónico vidrio-sal fundida. Donde  $C_0$  es la concentración de equilibrio justo en la interfase. Se puede observar el perfil de concentración del ión de cambio que penetra en el vidrio  $C(x,t)$ .

La solución a este problema se puede alcanzar de diversas formas (transformadas de Laplace, separación de variables...) <sup>[39]</sup> obteniéndose:

$$C(x,t) = C_0 \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad [23]$$

En donde  $C(x,t)$  representa la concentración a la distancia  $x$  después de un tiempo  $t$ .

La expresión  $\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$  es la función de error gaussiana que se define como:

$$\operatorname{erfc}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy \quad [24]$$

En donde  $\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$  se ha reemplazado por la variable  $z$ .

Si se realizan medidas de los perfiles de concentración iónica mediante microsonda electrónica se puede obtener el perfil de concentración de los iones de cambio, y a partir de él el coeficiente de interdifusión.

El espesor de capa intercambiado es sumamente importante, ya que tiene que compensar la existencia de las microgrietas superficiales, además de las grietas que se produzcan durante el uso normal del vidrio.

En lo referente a la cinética del proceso, es evidente que al aumentar la temperatura la difusión es mayor y, por lo tanto, mayor será la penetración iónica y el espesor de capa conseguido, pero a su vez hay que tener en cuenta la relajación de tensiones.

La composición del vidrio interviene también en la cinética del cambio iónico. La incorporación de óxidos de magnesio, cinc y circonio al vidrio permite obtener

resistencias mecánicas más elevadas en tiempos más cortos. Con la introducción de alúmina cuando la relación de  $R_2O/Al_2O_3$  es próxima a uno, siendo R el ión de cambio presente en el vidrio, se ve especialmente favorecida la cinética según Burggraaf y Cornelissen <sup>[40]</sup>. Esto se atribuye a que la formación de grupos tetraédricos  $[AlO_4]$  hace disminuir el número de oxígenos no puente y aumenta la movilidad de los iones alcalinos  $R^+$ .

En resumen, hay dos grupos de factores que rigen el proceso de templado químico mediante el intercambio de iones de menor tamaño contenidos en el vidrio (generalmente  $Na^+$  o  $Li^+$ ) por iones de mayor tamaño (habitualmente  $K^+$ ) aportados por el contacto con una sal fundida. El primero de los grupos engloba la composición química del vidrio y de la sal de intercambio, necesaria para que tenga lugar el proceso de difusión desde el punto de vista termodinámico, y en segundo lugar debemos citar la temperatura y el tiempo de tratamiento que, además de ser factores clave en la difusión, lo son también en lo que a relajación de tensiones se refiere.

### 6.3.3. Dureza

La dureza es una medida de la resistencia de un material a la deformación plástica localizada (por ejemplo, una pequeña abolladura o ralladura). Por ello la conservación de la superficie del material depende de su dureza. Se han desarrollado técnicas cuantitativas de medida de la dureza que se basan en un pequeño penetrador que es forzado sobre la superficie del material que se quiere ensayar, en condiciones controladas de carga y velocidad de aplicación de la carga. En estos ensayos se mide la profundidad o tamaño de la huella resultante, lo cual se relaciona con un número de dureza.

En la definición del vidrio se dice que es un material “duro”. La dureza tiene un especial interés en los procesos de corte, tallado y pulido del vidrio. Desde el punto de vista físico, la dureza aporta información acerca de su rigidez estructural; por ello, los valores de dureza que corresponden a un vidrio de sílice son muy elevados. Al ir incrementando la proporción de óxidos modificadores en el vidrio y crearse discontinuidades reticulares, el valor de la dureza disminuye, y en general esta disminución resulta tanto mayor cuanto mayor sea la intensidad de campo del catión introducido y mayor su polarizabilidad como demostró en 1954 Ainsworth <sup>[41]</sup>.

El aumento de la temperatura provoca una disminución de la dureza debido al debilitamiento estructural del vidrio. Además, los vidrios enfriados rápidamente tienen una estructura más abierta y menor dureza que los que se enfrían lentamente.

#### 6.4. Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas de los vidrios son muy importantes debido a que muchas de sus aplicaciones se basan en ellas. Lo primero que hemos de tener en cuenta es lo que sucede cuando un haz de radiación incide sobre una placa de vidrio como en la Figura 19.

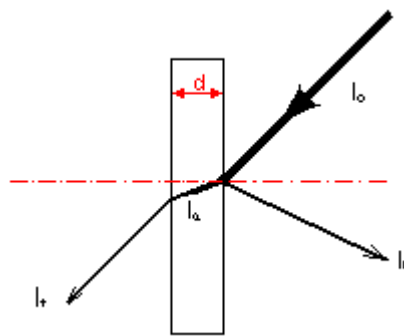


Figura 19. Representación gráfica de lo que ocurre cuando un haz de luz de intensidad  $I_0$  incide sobre un medio transparente como el vidrio, siendo  $d$  el espesor del vidrio,  $I_r$  la intensidad de radiación reflejada,  $I_a$  la intensidad de radiación absorbida y  $I_t$  la intensidad de radiación transmitida.

Cuando un haz de radiación de intensidad  $I_0$  incide sobre un vidrio transparente, parte se refleja en cada una de las caras que atraviesa, parte se absorbe y, finalmente, tras desviarse de su dirección de incidencia por efecto de la refracción, emerge con una velocidad inferior a la inicial cumpliéndose que la suma de intensidades reflejada, absorbida y transmitida es igual a la intensidad incidente.

$$I_0 = I_r + I_a + I_t \quad [25]$$

##### 6.4.1. Reflexión

Es la radiación que se refleja al incidir un haz de radiación sobre una superficie pulida de vidrio transparente. Esta pérdida de intensidad luminosa se produce en cada cara límite al pasar la luz de un medio transparente a otro de distinto índice de refracción. Se define la reflectancia  $R$  como:

$$R = \frac{I_r}{I_0} \quad [26]$$

Cuando un haz de luz incide perpendicularmente a la superficie del vidrio se cumple que:

$$R = \left( \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad [27]$$

Donde  $n_1$  es el índice de refracción del vidrio y  $n_2$  índice de refracción del otro medio. En caso de que el otro medio sea el aire,  $n_2$  es igual a uno.

Así pues, de modo general, la intensidad del haz después de su reflexión  $I$  es:

$$I = I_0 (1 - R) \quad [28]$$

La reflexión tiene lugar cada vez que hay un cambio del índice de refracción de forma que, cuando un haz de luz atraviesa un vidrio ordinario se producen dos pérdidas por reflexión, una al entrar y otra al salir.

Cuanto menor sea la diferencia entre los índices de refracción, menor es la pérdida por reflexión.

#### 6.4.2. Refracción

El índice de refracción de un medio homogéneo es una medida que determina la reducción de la velocidad de la luz al propagarse por un medio. De forma más precisa, el índice de refracción es el cambio de la fase por unidad de longitud, esto es, el número de onda en el medio ( $k$ ) será  $n$  veces más grande que el número de onda en el vacío ( $k_0$ ).

Se define el *índice de refracción* como el cociente entre la luz en el vacío y la velocidad de la luz en el medio cuyo índice se calcula. Se simboliza con la letra  $n$  y se trata de un valor adimensional.

$$n = \frac{c}{v} \quad [29]$$

Donde  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío y  $v$  es la velocidad de la luz en el medio cuyo índice se calcula (agua, vidrio, etc.).

Cuando un haz luminoso pasa de un medio  $1$  a otro ópticamente más denso  $2$ , sufre una desviación en su trayectoria, que se acerca a la normal, y se cumple la ley de Snell:

$$n_1 \cdot \text{sen} \theta_1 = n_2 \cdot \text{sen} \theta_2 \quad [30]$$



Donde  $n_1$  es el índice de refracción del medio 1,  $\theta_1$  es el ángulo de incidencia,  $n_2$  es el índice de refracción del medio 2 y  $\theta_2$  el ángulo de refracción.

Si el haz emerge de un medio ópticamente más denso se desviará alejándose de la normal, y esta emergencia es posible siempre que la incidencia sobre la superficie de separación se produzca con una inclinación inferior a un valor determinado, denominado “ángulo límite”, que varía con el índice de refracción según la ecuación [30].

$$\text{sen}(r) = \frac{1}{n} \quad [31]$$

Desde el punto de vista óptico se acostumbra a caracterizar los vidrios por su índice de refracción referido a las radiaciones correspondientes a las líneas espectrales bien definidas.

La *dispersión cromática* es la medida de la variación del índice de refracción con la longitud de onda. La medida más común de la dispersión viene dada por el número de Abbe,  $v_e$ .

$$v_e = \frac{n_e - 1}{n_f - n_c} \quad [32]$$

En donde:

- $n_e$  es el índice de refracción para la línea de longitud de onda 546,07 nm verde del mercurio.
- $n_f$  es el índice de refracción para la línea de longitud de onda 479,99 nm azul del cadmio.
- $n_c$  es el índice de refracción para la línea de longitud de onda 643,85 nm roja del cadmio.

### 6.4.3. Absorción

Cuando un material se somete a la acción de una radiación electromagnética, puede absorber parte de su energía, que se transforma generalmente en calor. La absorción óptica se produce por causa de la interacción de los componentes del compuesto que atraviesa la luz con la radiación incidente. Es una función del espesor de la muestra  $d$ , la

concentración  $c$  de la sustancia absorbente, y el coeficiente de extinción molar  $\epsilon$  (magnitud característica que depende de la composición del vidrio, la temperatura a la que se efectúe la medida y la longitud de onda empleada). Si se llama  $I_0$  a la intensidad de radiación incidente e  $I$  a la intensidad transmitida por el medio absorbente, se cumple que:

$$I = I_0 \cdot e^{-\epsilon \cdot c \cdot d} \quad [33]$$

#### 6.4.4. Transmisión

La intensidad de luz transmitida es la resultante de restar la intensidad reflejada y absorbida. Por lo tanto, para un haz de luz que incide con una intensidad  $I_0$  en un vidrio, la intensidad de luz transmitida será:

$$I_t = I_0 \cdot (1 - R)^2 \cdot e^{-\epsilon \cdot c \cdot d} \quad [34]$$

Se define la transmitancia de un material como la relación entre la intensidad de luz transmitida y la incidente:

$$T = \frac{I_t}{I_0} \quad [35]$$

El logaritmo neperiano de su valor inverso es la absorbancia,  $A$ :

$$A = \ln \frac{I_0}{I_t} \quad [36] \quad \text{además} \quad A = \epsilon \cdot c \cdot d \quad [37]$$

El logaritmo decimal del inverso de la absorbancia es la densidad óptica,  $D$ :

$$D = \log \frac{I_0}{I_t} \quad [38] \quad \text{además} \quad D = \frac{\epsilon \cdot c \cdot d}{2,303} \quad [39]$$

#### 6.4.5. Birrefringencia

Los vidrios físicamente homogéneos, como materiales isotrópicos, se comportan ópticamente como un medio vacío y los rayos luminosos se propagan en ellos con la misma velocidad en todas las direcciones. Por consiguiente, no ejercen ninguna acción sobre la luz polarizada.

Hay sólidos cristalinos que son anisotrópicos y cualquier rayo de luz que incida sobre ellos se descompone en dos rayos refractados con direcciones de vibración

perpendiculares entre sí, que se propagan con distintas velocidades y, por lo tanto, poseen diferente índice de refracción. Se dice entonces que el cristal es *birrefringente*.

Un vidrio sometido a la acción de fuerzas mecánicas pierde su carácter isotrópico y se vuelve birrefringente; regresa al estado original tan pronto como cesa el estado perturbador que lo originó. Esta perturbación puede estar producida por una fuerza mecánica exterior o como consecuencia de tensiones internas generadas en el vidrio. En este último caso, para que desaparezca la birrefringencia es necesario someter al vidrio a una etapa de recocido adecuado.

La birrefringencia de una lámina anisotrópica de vidrio se puede definir como la diferencia entre los índices de refracción de los dos rayos luminosos correspondientes a las direcciones de vibración en la lámina para una normal de onda perpendicular a ella. Al interponer una lámina birrefringente entre nícoles cruzados, por lo general se restablece la iluminación del campo oscuro y la intensidad de luz observada depende de la orientación de la lámina con respecto a los nícoles. Cuando las dos direcciones de vibración de la lámina coincidan respectivamente con las direcciones de vibración del analizador y del polarizador, se producirá oscuridad o extinción total. Estas posiciones se llaman normales o de extinción y corresponden a 0, 90, 180 y 270° <sup>[1]</sup>. En cualquier otra posición la lámina aparecerá más o menos iluminada; la intensidad resulta máxima en las denominadas “diagonales o de claridad”, a 45° respecto a las de extinción.

## 6.5. Propiedades térmicas

### 6.5.1. Calor específico

La capacidad calorífica de un material es la capacidad que tiene el material para “recoger” energía del ambiente y aumentar su temperatura.

El calor específico o capacidad calorífica específica se define como la capacidad calorífica por unidad de masa  $\left( \frac{kJ}{K \cdot kg} \right)$ .

En los vidrios se considera que el calentamiento es isobárico debido a su baja tensión de vapor y, por lo tanto, el calor aportado se emplea en aumentar la entalpía (H), de forma que:

$$c_p = \left( \frac{dH}{dT} \right)_p \quad [40]$$

Por lo que:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} c_p(T) dT \quad [41]$$

En la práctica se suele determinar el calor específico medio entre dos temperaturas  $T_1$  y  $T_2$ , el cual viene dado por el cociente entre la cantidad de calor necesario para provocar un incremento de temperatura  $T_2 - T_1$  y dicho incremento.

$$\overline{c_p} = \frac{\Delta H}{T_2 - T_1} \quad [42]$$

Ambas expresiones, [41] y [42], se pueden relacionar entre sí. Los calores específicos de vidrios convencionales han sido medidos y un vidrio sódico-cálcico ordinario presenta entre la temperatura ambiente y 1000 °C un  $\overline{c_p}$  de  $1,17 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$ .

### 6.5.2. Conductividad térmica

Es la capacidad de un cuerpo para transmitir energía en forma de calor. En los vidrios se dan dos formas de transmisión, conducción térmica y radiación térmica. La capacidad calorífica efectiva viene dada por la suma conductividades por conducción y por radiación.

En cuanto a la *capacidad calorífica por conducción*, si un flujo de calor atraviesa perpendicularmente una lámina de espesor  $d$  a través de una superficie  $S$ , la cantidad de calor que pasa de una cara a otra en un tiempo  $t$ , cuando entre las dos existe una diferencia de temperatura  $T_1 - T_2$ , viene dada por la siguiente expresión:

$$Q = -\lambda_c \cdot S \cdot \frac{T_1 - T_2}{d} \cdot t \quad [43]$$

Donde  $\lambda_c$  es la conductividad calorífica por conducción (o coeficiente de conductividad), cuyo valor para los vidrios varía en función de su composición entre  $2,9$  y  $3,60 \text{ kW/m}\cdot\text{K}$

El coeficiente de conductividad varía con la temperatura de forma que:

$$\lambda_c = 1,047 + 0,001489 \cdot T \quad [44]$$

En lo que respecta a la *conductividad térmica por radiación* tiene importancia a altas temperaturas.

Según la ley de Stefan-Boltzmann la energía radiante es proporcional a la cuarta potencia de la temperatura absoluta:

$$E = \sigma \cdot T^4 \quad [45]$$

Siendo  $\sigma$  la constante de radiación, cuyo valor es  $5,746 \cdot 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \text{K}^4)$

Pero, por otra parte, debido a la absorción del propio vidrio, para una longitud de onda determinada o para un estrecho intervalo de longitudes de onda en el que no varíe el coeficiente de absorción de la radiación  $\epsilon$ , el coeficiente de transmisión de calor por radiación viene dado por:

$$\lambda_r = \frac{16 \cdot n^2 \cdot T^3}{3 \cdot \epsilon} \quad [46]$$

En donde  $n$  es el índice de refracción del vidrio.

### 6.5.3. Dilatación térmica

Es la propiedad de un material de aumentar dimensionalmente con la elevación de la temperatura. Es una consecuencia del aumento de energía interna, que determina una mayor amplitud de las vibraciones térmicas moleculares y, por lo tanto, un mayor distanciamiento entre sus constituyentes estructurales.

Este aumento dimensional viene dado para cada material por un factor característico denominado “coeficiente de dilatación”. Se puede referir al volumen (coeficiente de dilatación cúbico,  $\beta$ ), a la superficie (coeficiente de dilatación superficial,  $\gamma$ ) o a una sola dirección (coeficiente de dilatación lineal,  $\alpha$ ). Este último es el que, en la práctica, se suele determinar.

Dado que varía con la temperatura, su valor real a una temperatura determinada se calcula en función de la pendiente de la curva de dilatación (alargamiento ( $\Delta l$ ) frente a temperatura) en ese punto.

$$\alpha = \frac{1}{l} \cdot \frac{dl}{dT} \quad [47]$$

En donde  $l$  es la longitud original.

El comportamiento dilatométrico de los vidrios depende fundamentalmente de su composición e historia térmica. La mayoría tiene una dilatación térmica lineal en el intervalo de 0 a 300 °C.

#### 6.5.4. Resistencia al choque térmico

Cuando un vidrio se somete a un enfriamiento rápido desde una temperatura inferior a la de recocido, su baja conductividad térmica impide que el calor se disipe uniformemente, de forma que se establece un gradiente de temperatura. Entre las capas de vidrio de la superficie que se enfrían más deprisa, contrayéndose más rápidamente, y las interiores se establecen tensiones de tracción cuya magnitud depende fundamentalmente de la diferencia de temperatura y del coeficiente de dilatación térmica del vidrio. Si las tensiones así originadas sobrepasan el límite de elasticidad del vidrio se produce la rotura. La diferencia máxima de temperatura que una varilla de vidrio puede soportar viene dada por la siguiente expresión:

$$\Delta T = \frac{2 \cdot \sigma_t \cdot (1 - \mu)}{\alpha \cdot E} \quad [48]$$

En la que  $\sigma_t$  representa la resistencia a la tracción;  $\mu$  es el coeficiente de Poisson;  $\alpha$  el coeficiente de dilatación lineal y  $E$  el módulo de elasticidad.

Admitiendo que entre la resistencia a la tracción y a la flexión se cumple aproximadamente que  $\sigma_f \approx 2 \cdot \sigma_t$ , se puede escribir la expresión [40] como:

$$\Delta T = \frac{\sigma_f \cdot (1 - \mu)}{\alpha \cdot E} \quad [49]$$

#### 6.6. Propiedades eléctricas

Los vidrios en presencia de un campo eléctrico muestran un comportamiento que depende su naturaleza, composición y las condiciones bajo las que se somete a dicho campo. Existen vidrios con una elevada rigidez dieléctrica que son usados como aislantes en líneas de alta tensión y también los hay con propiedades semiconductoras. Los vidrios presentan múltiples aplicaciones basadas en sus propiedades eléctricas

como el soporte de filamentos, válvulas electrónicas, aislantes, componentes electrónicos...

### 6.6.1. Conductividad

En los vidrios la conductividad eléctrica se debe al movimiento de los cationes modificadores de red. Bajo un campo eléctrico se mueven a través de los intersticios reticulares siguiendo la dirección del campo. Según la ley de Ohm:

$$V = I \cdot R \quad [50]$$

En donde V es el voltaje, I la intensidad y R la resistencia eléctrica del material.

La resistencia de un material es la medida de la oposición que presenta al movimiento de los electrones en su seno, o sea, la oposición que presenta al paso de la corriente eléctrica. Depende de la longitud de este (l), de su sección (S), del tipo de material y de la temperatura.

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S} \quad [51] \quad \kappa = \frac{1}{\rho} \quad [52]$$

En donde  $\rho$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) es la resistividad eléctrica, definida como la resistencia eléctrica de un cubo de dicho material de un cm de lado. Su valor inverso es la conductividad  $\kappa$ .

A temperatura ambiente la conductividad de los vidrios se halla comprendida entre  $10^{-8}$  y  $10^{-20} \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Estos valores son tan bajos que permiten considerar a la mayoría de los vidrios como aislantes. Como dato indicativo de la conductividad de un vidrio, de forma práctica se suele usar el valor  $T_{\kappa_{100}}$ , que representa la temperatura a la cual un vidrio tiene una conductividad de  $10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , o lo que es lo mismo, su resistividad es de  $100 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ .

La conductividad eléctrica de los vidrios varía en gran medida con la temperatura según una expresión del tipo Arrhenius:

$$\kappa = A e^{-B/T} \quad [53]$$

En donde A y B son dos constantes dependientes de la composición del vidrio.

Como ya se ha indicado, la conductividad eléctrica depende de los cationes presentes en el vidrio y, por lo tanto, su composición juega un papel decisivo. Será tanto mayor cuanto mayor sea la movilidad iónica, lo que depende del tamaño y carga de los

cationes. Los vidrios que presentan mayor resistividad son aquellos constituidos exclusivamente por óxidos formadores de red. Al crecer la proporción de óxido alcalino en el vidrio aumenta su conductividad tanto por los cationes introducidos como por las roturas de red producidas. Cuando en el vidrio coexisten dos iones alcalinos diferentes, la resistividad pierde su carácter aditivo y la variación uniforme que se da entre los valores extremos con la incorporación de un solo álcali, presentando un máximo que se produce para una relación molar determinada de ambos álcalis. En los vidrios sódico-cálcicos los máximos de resistividad suelen corresponder a la relación equimolar de ambos cationes modificadores.

### 6.6.2. Constante dieléctrica

La constante dieléctrica es un factor adimensional que indica en qué proporción varía la capacidad  $C$  de un condensador, con respecto a su valor en el vacío  $C_0$ , cuando el espacio entre sus placas está ocupado por dicho material.

$$\varepsilon = \frac{C}{C_0} \quad [54]$$

Los valores de la constante dieléctrica para los vidrios varían entre 3,8 para la sílice vítrea y 18 para composiciones de bajo contenido alcalino y ricas en  $\text{PbO}$ .

La constante dieléctrica del vidrio depende de la polarización (electrónica, iónica y de orientación)  $\bar{P}$  del material.

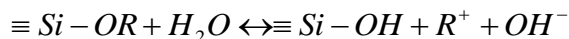
En cuanto a las pérdidas dieléctricas de un vidrio, son tanto más bajas cuanto menor sea la constante dieléctrica y menor su ángulo de pérdidas <sup>[1]</sup>.

### 6.7. Resistencia química

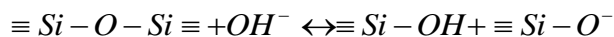
La resistencia química del vidrio o, más bien, la resistencia al ataque químico del vidrio, determina la resistencia del vidrio frente a disoluciones acuosas y agentes atmosféricos. A pesar de su muy alta resistencia, el vidrio no es inerte y, aunque sea muy débil, siempre hay interacción entre el vidrio y los agentes con los que se pone en contacto. El ataque de un vidrio de silicato alcalino o sódico-cálcico en un medio acuoso tiene lugar en tres pasos <sup>[13]</sup>:



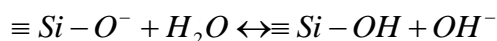
- Primero, la penetración de un protón de agua  $H^+$  en la red vítrea, que desplaza un ión alcalino a la disolución (intercambio iónico).



- Segundo, los grupos  $OH^-$  que van quedando libres atacan a la red vítrea.



- Tercero, el oxígeno no puente formado puede reaccionar con una molécula de agua.



Los factores que influyen en la resistencia química del vidrio son el pH, el tiempo, la temperatura, la composición e, incluso, la historia térmica <sup>[1]</sup>.

#### *Influencia del pH*

En medio ácido predomina el primer paso del mecanismo, al enriquecerse la superficie en una capa de sílice y disminuir su índice de refracción. La naturaleza del ácido empleado no ejerce influencia en el proceso, exceptuando el ácido fluorhídrico, capaz de disolver la sílice vítrea por el efecto agresivo de los iones  $F^-$ .

En medio alcalino los vidrios sufren un ataque más enérgico al verse favorecido el segundo paso del mecanismo.

#### *Influencia del tiempo*

La cantidad de álcali extraído del vidrio aumenta proporcionalmente con respecto al tiempo para tiempos muy largos y, para tiempos más cortos, con respecto a la raíz cuadrada del tiempo de contacto.

#### *Influencia de la temperatura*

Actúa sobre el coeficiente de difusión que es de tipo Arrhenius.

#### *Influencia de la composición*

Principalmente en los casos de ataque por difusión iónica, la composición juega un papel importante. Así, los vidrios de sílice pura son los que presentan mayor estabilidad. En los vidrios binarios la creciente incorporación de óxidos alcalinos produce una apertura de red que facilita la extracción de los iones. La atacabilidad aumenta primero linealmente para bajas concentraciones de óxido alcalino y después bruscamente a partir

de ciertas cantidades. Cuando en un vidrio coexisten dos iones alcalinos diferentes su resistencia química es mayor que cuando contiene uno solo con la misma concentración que la suma de ambos.

La incorporación de óxidos de metales alcalinotérreos y de otros óxidos divalentes o trivalentes al vidrio aumenta considerablemente su resistencia química frente al agua, debido a que los cationes de valencia superior determinan un reforzamiento reticular y dificultan la difusión. Especialmente la incorporación de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  consigue un reforzamiento reticular como ya se ha indicado anteriormente.

El efecto más acusado de mejora se produce en los vidrios de borosilicato, donde la incorporación de  $\text{B}_2\text{O}_3$  supone entre el 10 y el 14%. Esto se debe al reforzamiento reticular por formación de coordinaciones tetraédricas  $[\text{BO}_4]$  y por la formación de microestructura de fases separadas. En ella se forma una dispersión microheterogénica como consecuencia de un proceso de inmiscibilidad entre los líquidos de diferente composición durante el enfriamiento. Se forman gotas submicroscópicas aisladas que impiden la penetración del líquido en la red.

## IV. REFUERZO DE VIDRIOS MEDIANTE INTERCAMBIO IÓNICO: ESTADO DEL ARTE



## 1. INTRODUCCIÓN

Para obtener una información general del templado químico de vidrios se puede acudir a cualquiera de los libros citados en la bibliografía <sup>[1] [10] [13] [36] [38]</sup> o incluso buscando en Internet. La información que se encuentra se puede consultar en el apartado de introducción de este trabajo. Si se quiere profundizar más en el tema se debe recurrir principalmente a dos vías de información: *papers* (o publicaciones en revistas especializadas) y patentes.

Como se ha explicado ya, el intercambio iónico depende de una serie de factores que son los que determinan el procedimiento que se seguirá y han marcado las investigaciones realizadas sobre el tema. Estos factores son:

- *La composición del vidrio.* La composición del vidrio determina el tipo de intercambio que puede tener lugar, así como la posibilidad de mejora de sus características. Además, determina el valor de los puntos superior (*annealing point*) e inferior (*strain point*) de recocido. El valor de estos puntos señala la temperatura de trabajo, debido a que el flujo viscoso es el responsable de la relajación de tensiones. Cuanto más elevados sean estos puntos, mayor puede ser la temperatura de trabajo y/o el tiempo de tratamiento sin que se produzca la relajación de las tensiones introducidas.
- *La naturaleza química de la sal.* Los cationes aportados por la sal son los que se van a intercambiar con cationes presentes en la superficie del vidrio, de forma que controlan el intercambio que se produce. Así, las propiedades físicas de la sal son sumamente importantes, pues van a regir las condiciones de trabajo. El punto de fusión de la sal o mezcla de sales determina la temperatura mínima de trabajo, dado que se necesita que la sal esté en estado líquido para que tenga lugar el intercambio. Por otra parte, su estabilidad en el rango de trabajo debe ser la adecuada.
- *La temperatura.* La temperatura influye directamente en la difusión, por eso se tiende a trabajar siempre a la mayor temperatura posible teniendo en cuenta el flujo viscoso que provoca la relajación de tensiones. Además, determina el intercambio que puede efectuarse. Han de considerarse también las propiedades físicas de la sal a la hora de escoger el rango térmico de trabajo, para evitar problemas de descomposición, solidificación, evaporación...

– *El tiempo*. El tiempo está íntimamente ligado a la temperatura de trabajo. Se busca siempre una solución de compromiso para evitar la relajación de las tensiones introducidas. Generalmente, a mayor temperatura de trabajo, menor tiempo de tratamiento para evitar la relajación de tensiones.

Estos cuatro factores son los que se han estudiado en las diferentes investigaciones, especialmente la composición del vidrio y la naturaleza de la sal. Junto a los anteriores se ha investigado la influencia de otros factores como la aplicación de un campo eléctrico para mejorar la cinética del intercambio, las distintas formas de aplicación de la sal (inmersión en baño fundido, pulverizado de disoluciones acuosas o polvo de sales), los perfiles de compresión producidos, los coeficientes de difusión...

## 2. PUBLICACIONES CIENTÍFICAS

El estudio del templado químico comenzó a finales de la década de los cincuenta y tuvo su esplendor en los años sesenta, para después decaer en los primeros años setenta del siglo XX. Desde sus inicios, el motor de la investigación ha sido la industria y, de este modo, la mayor parte de las publicaciones están ligadas a grandes empresas del sector como Corning Glass Works, Pittsburgh Plate Glass Company, Saint-Gobain Vitrage, PPG Industries Inc., Brockway Glass Company, Asahi Glass, Owens-Illinois Inc., Nippon Sheet Glass, Duraglass, Donglass Inc., Central Glass Company, Schott Glaswerke, Pilkington PLC..., y no solo en lo referente a patentes, ya también están detrás de la mayoría del resto de publicaciones de forma directa (mediante sus propios departamentos) o indirecta (financiando investigaciones). Durante la década de los sesenta se sentaron las bases del proceso y aparecieron las primeras y más importantes publicaciones.

El primer trabajo importante presentado fue la patente *US 2779136* <sup>[P1]</sup>, en la que mediante el uso de baños de sales de litio fundidas mejoran las propiedades mecánicas de vidrios de composición principal  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  y se consiguen tensiones de compresión superficiales de 450 MPa. (Corning Glass Works, 1957).

El primero en estudiar el intercambio iónico para un reforzamiento mecánico en vidrios de silicato sódico-cálcico fue S. S. Kistler, 1962 <sup>[42]</sup>. Estudió el intercambio de iones de potasio procedentes de un baño de nitrato potásico fundido a 350 °C por iones sodio contenidos en la superficie del vidrio. Consiguió espesores de capas de hasta 40  $\mu\text{m}$  y

dedujo teóricamente la resistencia máxima que se podría alcanzar mediante el intercambio iónico en función del cambio producido justo en la interfase, cuyo valor sería de 124000 psi ( $\approx 850$  MPa). Demostró, asimismo, la dependencia del intercambio con la raíz cuadrada del tiempo y la existencia de *warping* o *alabeo* (deformación de vidrios planos que se debe a la presencia de iones de estaño en una de las caras de la hoja de vidrio) al tratar vidrios muy finos.

Otro de los primeros trabajos de referencia es el que presentaron Nordberg *et al.*, 1964<sup>[33]</sup>. Realizaron un completo estudio de la influencia de la composición del vidrio sobre el reforzamiento por intercambio iónico con vidrios de diversas composiciones de las series  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$  y  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , y compararon el comportamiento de los vidrios en función de su contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vs.  $\text{CaO}$ . Resultaron mejores de cara a un reforzamiento los aluminosilicatos sódicos ( $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ), para los que demostraron que la variación del intercambio es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo. Obtuvieron, además, los primeros perfiles del intercambio iónico en vidrios de composiciones de la serie  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  al ser tratados en baños de sales de sodio fundidas.

Burggraaff y Cornelissen, 1964<sup>[40]</sup> llevaron a cabo un extenso estudio de vidrios de composición de base  $\text{R}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (donde R es un metal alcalino), en el que consideraron los procesos de difusión que tienen lugar y los mecanismos de formación y relajación de tensiones, así como la relación que existe entre la resistencia a la fractura y las tensiones de compresión máximas. Llegaron a la conclusión de que los coeficientes de interdifusión dependen de la concentración y los más elevados resultan en los vidrios de contenido equimolar  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ , en los que se desarrollan también las mayores tensiones.

Ward, Sugarman y Symmers, 1965<sup>[43]</sup>, estudiaron el cambio iónico en vidrios de composición  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  mediante tratamientos en sales de nitrato potásico fundido, y concluyeron que el tiempo de tratamiento requerido para obtener capas de penetración suficientemente profundas resultaba demasiado largo y restaba interés industrial al proceso.

A partir de 1965 comienzan a sucederse las patentes:

US 3218220 <sup>[P2]</sup>, para el reforzamiento de recipientes de silicato sódico mediante baños de  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{KNO}_3$  con aplicación de un campo eléctrico a 350 °C. Consigue tensiones máximas de compresión de 450 MPa. (Brockway Glass Company, 1964).

BP 10142447 <sup>[P3]</sup>, que propone el uso de sales catalizadoras del proceso de templado en un baño de  $\text{KNO}_3$  como  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{CuCl}$  o  $\text{Cu}_2\text{O}$ , cuyo mayor inconveniente es la coloración que producen en el vidrio. (Imperial Chemical Industries Ltd & Imperial Chemical House, 1965).

US 3287200 <sup>[P4]</sup>, en la que se propone un templado térmico previo al reforzamiento por intercambio iónico. Consigue módulos de rotura de 270 MPa y buenas propiedades ópticas. (Pittsburgh Plate Glass Company, 1966).

US 3287201 <sup>[P5]</sup>, en la que se presentan varios procedimientos de intercambio iónico para vidrios de composición  $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$  mediante el empleo de diferentes baños para provocar distintos intercambios. Primero se cambia un ión presente en el vidrio por otro de tamaño inferior procedente de una sal fundida ( $\text{Li}^+$  procedente de sales de litio o  $\text{H}^+$  procedente de  $\text{NaHSO}_4$  fundido), para luego realizar un segundo tratamiento en sales de  $\text{KNO}_3$  fundido para provocar un intercambio en el que entran en el vidrio iones de mayor tamaño del que los que salen. Llegan a 300 MPa de valor de módulo de rotura. (Pittsburgh Plate Glass Company, 1966).

BP 1117957 <sup>[P6]</sup>, donde se presenta un doble tratamiento en vidrios de silicato sódico, primero en un baño de  $\text{AgNO}_3$  y luego en un baño de  $\text{KNO}_3$ . Llegan a 300 MPa de valor de módulo de rotura. (Corning Glass Works, 1968).

US 3433611 <sup>[P7]</sup>, mediante un doble tratamiento, primero en un baño de nitrato sódico y después en un baño de nitrato potásico. Se consigue profundidades de penetración de 180  $\mu\text{m}$  y resistencias de 400 MPa en vidrios de composición  $\text{Li}_2\text{O- Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . (PPG Industries Inc., 1969).

US 3506423 <sup>[P8]</sup>, para vidrio plano sódico-cálcico ( $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ ) con dos posibles tratamientos, uno por encima del *strain point* y poco tiempo de tratamiento y otro por debajo del *strain point* y tiempo de tratamiento más largo hasta conseguir 10  $\mu\text{m}$  de profundidad de capa de penetración con vidrios en los que van variando gradualmente el espesor. (PPG Industries Inc., 1970).



US 3529946 <sup>[P9]</sup>, que estudia el comportamiento de vidrios de diferente composición  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  para templado mediante recubrimientos de nitrato sódico aplicados en forma de disolución ácida con aditivos de fijación de las sales. El recubrimiento se hace en frío y, posteriormente, se trata a temperaturas bajas de 300-350 °C. Consigue penetraciones de 60  $\mu\text{m}$  y módulos de rotura de 400 MPa. (Owens-Illinois, Inc., 1970).

US 3607172 <sup>[P10]</sup>, aplica una cobertura de  $\text{K}_3\text{PO}_4$  mediante disolución acuosa en frío a recipientes de composición sódico-cálcica, y alcanza un máximo de 30  $\mu\text{m}$  de penetración y 370 MPa de resistencia a rotura. (Brockway Glass Company, 1971).

US 3681041 <sup>[P11]</sup>, que emplea el templado de vidrio sódico-cálcico mediante dos etapas: una primera que comprende la inmersión en un baño de sal de litio fundida a temperatura superior al *strain point* del vidrio, y una segunda en la que se realiza un intercambio mediante la aplicación de un campo eléctrico entre dos electrodos de composición  $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{NaNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , entre los que se coloca la hoja de vidrio para mejorar así la cinética del proceso. Se obtiene de esta forma capas de compresión de 100  $\mu\text{m}$  y tensiones máximas de compresión de 580 MPa. (Saint-Gobain, 1972).

El primer trabajo de autores españoles es el presentado por A. García Verduch y J. M<sup>a</sup>. Fernández Navarro en abril de 1969 <sup>[44]</sup>. Presentan una revisión de los fundamentos y métodos del intercambio iónico con especial atención a cuatro puntos: la desalcalinización de la superficie del vidrio mediante iones de hidrógeno; la substitución de determinados iones de la red del vidrio por otros de menor tamaño; la modificación de la composición química de la superficie con objeto de reducir el coeficiente de dilatación; y el cambio iónico seguido de tratamiento térmico para obtener una desvitrificación controlada de la superficie. Este trabajo se vería complementado por el propio J. M<sup>a</sup>. Fernández Navarro y F. Orgaz, 1974 <sup>[45]</sup>, con la publicación de los efectos del cambio iónico a baja temperatura sobre la resistencia mecánica y la microdureza de un vidrio sódico-cálcico industrial. En este último trabajo se concluye que, a fin de aumentar el interés industrial del procedimiento de intercambio iónico de estos vidrios en baños de nitrato potásico fundido, es necesario conseguir capas de penetración más profundas en tiempos más cortos.

Todos estos estudios realizados, pusieron de manifiesto la marcada dependencia de la composición inicial del vidrio tanto al intentar mejorarlo mecánicamente como para

favorecer la cinética del intercambio, al comprobar que el comportamiento de los vidrios de la serie  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  es mucho mejor que el de los de la serie  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  (sódico-cálcicos). Pusieron, asimismo, la base de los métodos de análisis y efectuaron los primeros estudios de difusión.

Debido al menor y más lento reforzamiento que se produce en el tratamiento por templado químico de los vidrios sódico-cálcicos, los esfuerzos de las principales compañías vidrieras a partir de finales de los años sesenta se dirigieron principalmente al diseño de vidrios con un punto inferior de recocido (*strain point*) más elevado, y de composición más favorable para un posterior templado, sobre todo en baño de nitrato potásico fundido. Además, se desarrollaron sistemas de templado en continuo englobados en los procesos de fabricación de recipientes, lo que favorece su implantación industrial.

## 2.1. Patentes

La producción de patentes se puede agrupar en tres grupos: diseño de composiciones de vidrio plano, templado de recipientes y otras patentes.

### 2.1.1. Diseño de composiciones de vidrio plano

Son, principalmente, patentes de grandes grupos vidrieros para vidrio plano. Buscan composiciones vítreas que favorezcan el templado químico posterior, teniendo en cuenta este ya desde el diseño de la composición. En general, procuran vidrios que presenten un intervalo de transición más elevado, es decir, un *annealing* y un *strain point* más altos, que permitan trabajar a temperaturas más elevadas y durante más tiempo con una menor relajación de tensiones. Algunas patentes son las siguientes:

*ES 400272* <sup>[P12]</sup>. Vidrios de  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  para templar durante 48 horas en un baño de nitrato potásico. Consigue profundidades de 100  $\mu\text{m}$  y 400 MPa de tensión de compresión superficial máxima. (Saint-Gobain, 1972).

*BP 1322510* <sup>[P13]</sup>. Vidrios de  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  para templar durante 1 hora en un baño de nitrato sódico a temperaturas inferiores al *strain point* del vidrio. Consigue profundidades de 80  $\mu\text{m}$  y 400 MPa de tensión de compresión superficial máxima. (Asahi Glass Co. Ltd., 1973).

US 3751238 <sup>[P14]</sup>. Vidrios de  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  para temprar en dos fases. Una primera fase por encima del *annealing point* durante 5-60 minutos en un baño mezcla de cloruro potásico y sulfato potásico a temperaturas entre 600 y 800 °C. La segunda fase comprende el tratamiento del vidrio en un baño de nitrato potásico a temperaturas inferiores al *strain point*. Alcanza 400 MPa de módulo de rotura y penetraciones de 280  $\mu\text{m}$ . (Corning Glass Works, 1973).

US 3772135 <sup>[P15]</sup>. Vidrios de  $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  para temprar durante 1 hora en un baño de nitrato potásico a temperaturas inferiores al *strain point* del vidrio. Obtiene 400 MPa de tensión de compresión y penetraciones de 40  $\mu\text{m}$ . (Asahi Glass Co. Ltd., 1973).

US 3773489 <sup>[P16]</sup>. Vidrios de  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  para temprar en baños de dicromato potásico y mezclas de dicromato y cloruro potásico a temperaturas entre 475 y 625 °C. Consigue un máximo de 450 MPa de módulo de rotura. (Corning Glass Works, 1973).

US 3790430 <sup>[P17]</sup>. Vidrios de  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  para temprar en baños de nitrato potásico y conseguir 400 MPa de módulo de rotura. (Corning Glass Works, 1974).

BP 1357194 <sup>[P18]</sup>. (Veb Kombinet Techniches Glass Ilmenau, 1974) y BP 1416477 <sup>[P19]</sup> (Wirsenschaftlich-Technisches zentrum bauglas, 1974) Vidrios de  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  para temprar en baños de nitrato potásico o trifosfato potásico y conseguir 215 MPa de módulo de rotura.

US 3959000 <sup>[P20]</sup>. Vidrios de  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{F}_2$  para temprar en baños de nitrato sódico y/o potásico y conseguir entre 400 y 700 MPa de módulo de rotura y un máximo de capa de compresión de 67  $\mu\text{m}$ . (Hoya Glass Works, 1976).

US 4015045 <sup>[P21]</sup>. Vidrios de  $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  para temprar en baños de nitrato potásico a diferentes temperaturas y obtener un máximo de 530 MPa de módulo de rotura y 93  $\mu\text{m}$  de capa de compresión superficial. (PPG Industries, Inc., 1977).

US 4192689 <sup>[P22]</sup>. Vidrios de  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$  para temprar en baños de nitrato potásico a diferentes temperaturas y conseguir un máximo de 450 MPa de módulo de rotura y 99  $\mu\text{m}$  de compresión superficial. (PPG Industries, Inc., 1980).

US 4483700 <sup>[P23]</sup>. Vidrios para vehículos de  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$  para temprar en baños de mezcla de nitrato potásico con sulfato potásico a dos temperaturas diferentes

en una sola etapa. Primero a temperaturas superiores al *annealing point* del vidrio durante 5 horas, a lo que sigue un descenso de la temperatura hasta un valor por debajo del *strain point* durante 17 horas más. Alcanza compresiones superficiales de 300 MPa y espesores de compresión de 300 micras. (Corning Glass Works, 1984).

US 4726981 <sup>[P24]</sup>. Vidrios de  $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$  para templar en sales de litio a temperatura superior a la del *annealing point* y provocar la entrada de iones  $\text{Li}^+$  en lugar de iones  $\text{Na}^+$  y/o  $\text{K}^+$ . Se induce la formación de cristales de  $\beta$ -eucryptita ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) en solución sólida nucleados por  $\text{ZrO}_2$  y/o  $\text{TiO}_2$ . Consigue una profundidad de cristalización de 25  $\mu\text{m}$  y valores del módulo de rotura máximos de 700 MPa. (Corning Glass Works, 1985).

US 5674790 <sup>[P25]</sup>. Vidrios de  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  para templar en baños de sal de nitrato sódico, nitrato potásico o mezclas de ambos. Se consiguen espesores de capa a compresión de 185  $\mu\text{m}$  y valores de módulo de rotura de 475 MPa (Corning Glass, 1997).

US 5773148 <sup>[P26]</sup>. Vidrios de  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  para templar en baños de sal de nitrato sódico, nitrato potásico o mezclas de ambos. Se consiguen espesores de capa a compresión de 250  $\mu\text{m}$  para valores de módulo de rotura de 400 MPa y espesores de capa a compresión de 75  $\mu\text{m}$  para valores de módulo de rotura de 700 MPa (Saint-Gobain Vitrage, 1998).

US 5846280 <sup>[P27]</sup> o EP 0665822 <sup>[P28]</sup>. Vidrios de  $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{TiO}_2-\text{CeO}_2-\text{F}_2-\text{SiO}_2$  para templar en baños de nitrato potásico y obtener espesores de capa de compresión de 100  $\mu\text{m}$  y 720 MPa de módulo de rotura (Schott, 1998).

US 6333285 B1 <sup>[P29]</sup>. Vidrios de  $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  para templar en baños de nitrato potásico a temperaturas entre 380 y 460 °C de 2 a 15 días. Consigue espesores de capa de compresión de 350  $\mu\text{m}$  y 450 MPa de módulo de rotura (Saint-Gobain Vitrage, 2002).

US 6436859 B1 <sup>[P30]</sup>. Vidrios de  $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2-\text{BaO}-\text{SrO}-\text{SiO}_2$  para templar primero en un baño de mezcla nitrato sódico-nitrato potásico y después en un baño de nitrato potásico puro, ambos tratamientos a temperaturas por debajo del *strain point* del vidrio. Alcanza módulos de rotura de 250 MPa (Central Glass Company, 2002).

US 6518211 B1 <sup>[P31]</sup>. Vidrios de  $K_2O-Na_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  para templar en baños de sales de potasio (nitrato, sulfato y cloruro) a temperaturas entre 400 y 460 °C con vistas a conseguir espesores de capa de compresión de 200  $\mu m$  y entre 400 y 500 MPa de tensión superficial (Pilkington PLC, 2003).

US 2007/0060465 A1 <sup>[P32]</sup>. Vidrios de  $Li_2O-Al_2O_3-ZrO_2-TiO_2-B_2O_3-SiO_2$  para templar en un baño mezcla de sales de sodio y potasio a 500 °C entre 8 y 96 horas para conseguir tensiones de compresión de 800 MPa y penetraciones de 600  $\mu m$  (Saxon Glass Technologies, 2007).

### 2.1.2. Templado de recipientes

El templado de recipientes de vidrio ha tenido más aceptación industrial desde un principio que el templado de vidrio plano. Esto se debe en parte a la posibilidad de realizar el templado como un paso más en el proceso de conformado de los recipientes, botellas en su mayor parte. De este modo se han desarrollado diferentes procedimientos de templado que difieren generalmente en la forma de aplicación de las sales (pulverizado de disoluciones acuosas, pulverizado de sales en polvo o inmersión en baño de sales fundidas) y en la naturaleza de las sales que se emplean. Normalmente se le aplica una cobertura de sal al recipiente después de ser conformado y antes de ser recocido. Algunas patentes son las siguientes:

US 3743491 <sup>[P33]</sup>. Se pulveriza sobre recipientes de vidrio  $Na_2O-CaO-SiO_2$ , después de ser conformados y tratados con  $ZnCl_2$  u óxidos de circonio o titanio, una disolución acuosa de sales de potasio antes de la etapa de recocido. (Brockway Glass Company, 1971).

US 3791809 <sup>[P34]</sup>. Se pulveriza sobre recipientes de vidrio  $Na_2O-CaO-MgO-SiO_2$ , cuando ya han sido conformados, una disolución acuosa de sales de potasio ( $KNO_3 + K_3PO_4$ , en distintas proporciones) antes de la etapa de recocido. Se emplean como aglutinantes sílice coloidal o harina fina de maíz (almidón de maíz), en proporciones de 1 al 4%, para favorecer el recubrimiento. (Owens-Illinois, Inc., 1973).

US 4134746 <sup>[P35]</sup>. Se pulveriza sobre recipientes de vidrio  $Na_2O-CaO-MgO-SiO_2$ , una vez conformados, una disolución de fluoruro potásico acompañada de una pequeña cantidad de un acetato metálico (Cu, Mg, Ni o Zn). El fluoruro potásico es la fuente de

iones  $K^+$  y el acetato metálico evita que los iones  $F^-$  ataquen la superficie del vidrio y la deterioren. (Domglass Inc., 1977).

US 4206253 <sup>[P36]</sup>. Se pulveriza sobre recipientes de vidrio  $Na_2O-CaO-SiO_2$ , después de ser conformados, una disolución acuosa de sales de potasio ( $KNO_3 + KCl + K_2SO_4$  en distintas proporciones) antes de la etapa de recocido. Se utilizan surfactantes en la preparación de las disoluciones para conseguir que sean lo más concentradas posible. Consigue penetraciones de 15  $\mu m$  y valores de tensión de compresión de 110 MPa. (Yamamura Glass Kabushiki Kaisha, 1978).

US 4218230 <sup>[P37]</sup> y US 4273832 <sup>[P38]</sup>. Se pulveriza sobre recipientes de vidrio  $Na_2O-CaO-SiO_2$ , después de ser conformados, una disolución acuosa de sales de potasio ( $K_3PO_4 + K_2HPO_4$  en distintas proporciones) con una pequeña cantidad de una sal de sodio ( $Na_3PO_4$ ,  $Na_2HPO_4$  o mezclas) antes de la etapa de recocido. (Brockway Glass Company, 1978 y 1980).

US 4702760 <sup>[P39]</sup>. Se pulveriza sobre botellas de vidrio  $Na_2O-CaO-SiO_2$  una vez conformadas, una disolución acuosa de sales de potasio ( $KNO_3 + KCl$ , 50-50% en peso) antes de la etapa de recocido. La disolución se carga electrostáticamente y se pulveriza sobre las botellas que están sobre una cinta metálica que posee una toma a tierra. Se favorece así el intercambio. (Vitro-Tec Fideicomiso, 1985).

US 2004/0221615 A1 <sup>[P40]</sup>. Procedimiento para la fabricación y el templado químico de botellas de vidrio de composición  $Na_2O-CaO-SiO_2$ , para la compañía Coca Cola. Se presenta un extenso estudio de las técnicas de templado químico de envases, y se comparan los resultados con el procedimiento patentado. En este procedimiento se introducen las botellas recién formadas en un baño mezcla al 40-60 % en peso de  $KNO_3-KCl$  durante un segundo a una temperatura superior a la del *annealing point*, para darles una cobertura de sales de potasio, y de inmediato se pasa a una estación de recocido especialmente diseñada para la dualidad recocido-templado. (D. Postupak & W. LaCourse, 2004).

### 2.1.3. Otras patentes

Son patentes de procedimientos que intentan solucionar problemas existentes en algunos procesos de templado químico, como el *warping* y el desgaste de los baños de

sal, proponen nuevos métodos de templado aplicados a vidrios convencionales o aplican técnicas de templado a vidrios para nuevas aplicaciones.

US 3798013 <sup>[P41]</sup>. Presenta el tratamiento de un vidrio  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  en dos etapas. Una primera en la que se emplea un baño mezcla de nitrato sódico con nitrato potásico y una segunda en la que se usa un baño de nitrato potásico puro. La temperatura de la primera etapa es más alta y el tiempo de tratamiento mayor que en la segunda. Se obtiene así perfiles de tensión más consistentes y duraderos. (Nippon Sheet Glass, 1972).

US 3930820 <sup>[P42]</sup>. Presenta la utilización de pequeñas cantidades de  $\text{KCl}$  y/o  $\text{ArS}_3$ , que añadidas como aditivos a baños de nitrato potásico lo activan o purifican y evitan su deterioro tras su uso a alta temperatura. (ASG Industries Inc., 1974).

US 4671814 <sup>[P43]</sup> y US 4859636 <sup>[P44]</sup>. Presentan un tratamiento en dos etapas de hojas de vidrio menores de 3 mm procedentes del proceso *float* ( $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ ) para evitar las deformaciones, *warping* o alabeo, que se producen en vidrios extraplanos debido a la presencia de iones de estaño en una de sus caras. Para ello se propone un procedimiento en dos etapas, la primera consistente en la inmersión del vidrio en un baño de sales de sodio o litio fundidas a una temperatura en torno al *strain point* del vidrio o superior, y la segunda con inmersión del vidrio en un baño de nitrato potásico a una temperatura inferior al *strain point* e inferior a la de la primera etapa. Se consigue de esta forma eliminar el problema del *warping* o alabeo. (Central Glass Company, 1986 y 1987).

US 4872896 <sup>[P45]</sup>. Presenta un tratamiento para el intercambio de iones del vidrio por otros de mayor radio iónico que provienen de una capa de sal adherida al vidrio mediante el empleo de radiación microondas desde 1 a 221 GHz. Alcanza módulos de rotura en torno a 200 MPa. (Alfred University, 1978).

US 6516634 B1 <sup>[P46]</sup>. Presenta un procedimiento para el diseño de los perfiles de las tensiones a compresión generadas por intercambio iónico. Incluye un primer intercambio iónico en un baño fundido de nitrato potásico a temperatura por debajo del *strain point* y una segunda inmersión, esta vez en un baño mezcla de nitrato sódico y potásico a temperatura inferior a la del primer baño. Consigue módulos de rotura de 400 MPa a partir de vidrios de 120 MPa. (The Penn State Research Foundation, 2003).



En los últimos años se ha generado un creciente interés por la aplicación de las técnicas de intercambio iónico para el refuerzo de vidrios destinados a la industria electrónica y, más concretamente, de los utilizados en soportes de grabación y almacenamiento de información como los discos duros. En este sentido se han presentado varias patentes que utilizan métodos de reforzamiento por intercambio iónico convencionales (350 °C-450 °C y en baño de  $\text{KNO}_3$ ), alguna de las cuales son estas: *US 2003/009005 A1* <sup>[P47]</sup> y *US 2003/0192348 A1* <sup>[P48]</sup> (Nippon Sheet Glass, 2003), *US 2006/0075783 A1* <sup>[P49]</sup> (J. S. Kim & S. K. Evstroiev, 2006) y *US 2006/0230788 A1* <sup>[P50]</sup> (Nippon Sheet Glass, 2006.)

## 2.2. *Papers* y comunicaciones

En cuanto al resto de publicaciones o *papers*, su producción decayó hasta finales de los años ochenta, cuando comenzó de nuevo a resurgir el interés por el intercambio iónico en vidrios debido a sus posibilidades en aplicaciones de mayores requerimientos de resistencia mecánica que los templados térmicamente, por sus propiedades ópticas y por su utilización como soportes para grabar y almacenar información en dispositivos electrónicos.

Se presentan a partir de entonces estudios de los procesos de difusión que tienen lugar durante diferentes procedimientos y con diferentes vidrios, como los de difusión para diferentes tipos de vidrio Ramaswamy, 1988 <sup>[46]</sup>, enfocados a las propiedades ópticas, fundamentalmente al funcionamiento del vidrio cambiado iónicamente como guías de onda; los de Tagantsev, 1999 <sup>[47]</sup> para condiciones no isotérmicas; los estudios de Belyaev, 2001 <sup>[48]</sup> en los que introduce en el coeficiente de difusión la dependencia del tiempo además de la posición y la concentración; los de Guangyu Li y Winick, 2005 <sup>[49]</sup> en la formación de guías de onda de índice gradual; el cálculo del coeficiente de difusión a partir de los datos de índices de refracción realizado por Saggioro y Ziemath, 2006 <sup>[50]</sup>; los últimos estudios presentados por René Gy, 2008 <sup>[34]</sup> para Saint-Gobain y los modelos presentados por Quaranta y colaboradores, 2008 <sup>[51]</sup>.

Se han presentado también estudios de las propiedades ópticas de vidrios sometidos a diferentes intercambios, como los ensayos de cambio iónico en presencia de campo eléctrico para medir el cambio en los índices de refracción realizados por Abou-el-Leil y Leonberger, 1988 <sup>[52]</sup> o el diseño guías de onda de índice gradual de los estudios



presentados por West y colaboradores, 2004<sup>[53]</sup> o los mencionados Ramaswamy<sup>[46]</sup> y Guangyu Li y Winick<sup>[49]</sup>.

Buena parte de las publicaciones de estos últimos años han estado orientadas al estudio y/o diseño de los perfiles de tensión de compresión que se introducen en el vidrio, como los estudios de Sglavo, 1988<sup>[54]</sup> <sup>[55]</sup>, mediante intercambios en dos etapas de tratamiento con vistas a producir vidrios en los que la dispersión de los resultados es menor; los estudios de la relajación de las tensiones por debajo de la temperatura de transición del vidrio realizados por Shen y colaboradores, 2003<sup>[56]</sup>; el diseño de perfiles mediante la variación controlada de la temperatura del baño de inmersión produciendo vidrios ESP (*engineered stress profile*) <sup>[57]</sup> o la predicción de los perfiles de tensión presentados por Shen y Green, 2003<sup>[57]</sup> y 2004<sup>[58]</sup>.

De igual manera, se han presentado diversos trabajos centrados en las propiedades mecánicas tras diferentes tratamientos de intercambio, como los análisis de fractura de discos de vidrio templados químicamente para la industria electrónica presentados por Connolly, 1989<sup>[59]</sup>; los estudios de indentación tras el proceso de intercambio de Tandon y Green, 1990<sup>[60]</sup> y Tandon y Cook, 1993<sup>[61]</sup>; los realizados con vidrios de aluminosilicato por Morris, Myers y Cook, 2004<sup>[62]</sup> y los de la microdureza en vidrios cambiados iónicamente presentados por Suszynska y colaboradores, 2001<sup>[63]</sup> y 2005<sup>[64]</sup>.

En lo que respecta al efecto del intercambio K/Na en vidrios sódico-cálcicos sobre las propiedades reológicas, es de reseñar el trabajo presentado por Shen y Green, 2004<sup>[65]</sup>. Para él realizaron vidrios a partir de vidrios sódico-cálcicos comerciales variando la relación K/Na y estudiaron las viscosidades, los módulos de Young y el coeficiente de expansión térmica.

Un trabajo singular es el tratamiento con ácidos y bases para el envejecimiento superficial o *aging*, en los cuales la superficie del vidrio establece un intercambio iónico con un ácido o una base que, en determinadas circunstancias, provoca un aumento de la resistencia. En este sentido, resulta muy interesante la comparativa que hacen Han y Tomozawa, 1989<sup>[66]</sup> del comportamiento del vidrio sódico-cálcico después de ser sometido a tratamientos en disoluciones 1N de HCl y NaOH. Concluyen que el reforzamiento es mayor y más rápido en el tratamiento con ácidos que con bases.

En lo que a los tratamientos de recipientes se refiere, cabe destacar el trabajo presentado por Mallick y Holland, 2005<sup>[67]</sup>, en el que investigan recipientes de vidrios de

$\text{Na}_2\text{O}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  a los que se les aplica una cobertura de sales de litio y provocan el intercambio  $\text{Li}^+/\text{Na}^+$  a temperatura superior a la del *annealing point* del vidrio. Consiguen resistencias de 500 MPa y penetraciones de entre 20 y 70  $\mu\text{m}$ . La cristalización generada en la superficie del vidrio por medio de este intercambio en forma de  $\beta$ -espodumena ( $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$ ) y  $\beta$ -eucryptita ( $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ ) se mide mediante difracción de rayos X y determinándose un tamaño de cristalitos de 235-380 Å.

En resumen, se puede decir que el motor de la investigación en el reforzamiento de vidrios mediante intercambio iónico fue, y sigue siendo, la industria vidriera. Se han sentado las bases de las técnicas de templado y se ha orientado la investigación fundamentalmente al diseño de vidrios destinados a un templado posterior. También se ha consolidado el uso del templado químico en el reforzamiento de envases de vidrio mediante una unidad de recubrimiento de los envases recién conformados con una capa de sal, integrada en los procesos de producción.

Asimismo, ha aumentado en los últimos años el interés en el templado químico de dispositivos de vidrio destinados a la industria informática y se ha renovado el interés por los vidrios planos procedentes del proceso *float* debido a las nuevas demandas de productos de vidrio con mayores exigencias mecánicas, menores pesos, ventajas ópticas... El templado de estos vidrios fue descartado industrialmente en un principio por causa de lo costoso que resultaba el proceso, que requiere largos tiempos de tratamiento y el uso de volúmenes importantes de sales fundidas. Esto provocó que el templado térmico se convirtiese en un proceso habitual, mientras que el químico se volvía residual.

A partir de finales de los años ochenta el templado químico comienza lentamente a resurgir y se hace un hueco gracias a sus posibilidades, a pesar de que resulta más costoso. Hasta hoy en día, cuando a pesar de los avances no se han vencido los grandes problemas del proceso, los largos tiempos de tratamiento, la relajación de tensiones y el manejo de grandes volúmenes de sales fundidas. Esto se manifiesta en la cantidad de patentes similares que se han desarrollado, que tienen básicamente como denominador común el trabajo con sales fundidas, de nitrato potásico y sódico en su mayor parte, y no han solucionado el problema de los largos tiempos de tratamiento para conseguir capas de compresión adecuadas. Finalmente, cabe destacar el creciente interés por los

vidrios que funcionen como guías de onda de índice gradual, por sus aplicaciones ópticas y el diseño de perfiles de cambio iónico.



V. MATERIALES Y MÉTODOS PARA REALIZAR  
EL INTERCAMBIO IÓNICO EN VIDRIOS  
SÓDICO-CÁLCICOS Y SU ANÁLISIS



## MATERIALES Y MÉTODOS

En este capítulo se especifican las materias primas utilizadas (vidrios, sal y consumibles) y se explica el montaje diseñado para llevar a cabo los experimentos y el procedimiento experimental. Se detallan, además, las técnicas de análisis y los equipos utilizados para determinar las propiedades y características específicas de los vidrios sometidos a tratamiento, desde el análisis químico hasta la medida de propiedades mecánicas, ópticas...

### 1. MATERIALES

#### 1.1. Materias primas utilizadas

Las materias primas que se han utilizado en la realización de esta tesis doctoral son las siguientes:

- Vidrio *float* sódico-cálcico de Saint-Gobain de 3 mm de espesor sin cantear.
- Vidrio *float* sódico-cálcico de Guardian de 3 mm de espesor y calidad espejo sin cantear.
- Vidrio *float* sódico-cálcico de Guardian de 2 mm de espesor sin cantear.
- Vidrio *float* sódico-cálcico de Unión Cristalera de 4 mm de espesor sin cantear.
- Vidrio *float* sódico-cálcico de Unión Cristalera de 6 mm de espesor sin cantear.
- Vidrio *float* sódico-cálcico de Unión cristalera de 8 mm de espesor sin cantear.
- Nitrato potásico (99%) suministrado por Panreac (PA 131524.1211).
- Nitrato sódico (99%) suministrado por Panreac (PA 131702.1211).
- Ácido clorhídrico.

#### 1.2. Montaje experimental

Para la realización de los experimentos lo primero que se ha definido han sido las probetas o piezas de vidrio que se tratarían. Se ha determinado la idoneidad de probetas de espesor de 3 mm debido a que el templado químico funciona bien en vidrios de espesores finos, y con 3 mm no deberían presentársenos problemas serios de *warping* o alabeo. En cuanto al resto de dimensiones, se ha tenido en cuenta el horno de tratamiento y la necesidad posterior de romper las piezas de vidrio para establecer su

resistencia a rotura por flexión en un equipo de ensayos mecánicos. Además, es necesario que sean piezas regulares, preferiblemente rectangulares. Finalmente nos decantamos por probetas de 125 mm de longitud, 30 mm de ancho y 3 mm de espesor (125 x 30 x 3 mm) sin cantear, es decir, con los cantos “vivos”. Este tipo de probetas nos ha permitido trabajar en ciclos discontinuos de tratamiento en los que se funde la sal y calienta el vidrio al mismo tiempo, así como también permite su enfriamiento conjunto.

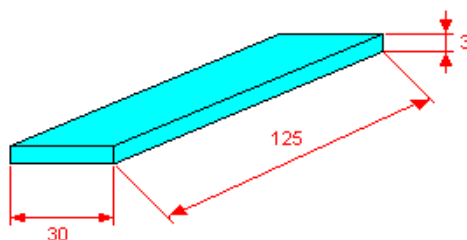


Figura 20. Probetas de vidrio para tratamiento con las dimensiones de trabajo escogidas.

El horno utilizado para llevar a cabo los tratamientos es un horno vertical de Termiber Ingeniería Térmica SA con controlador Jumo Dicon PRS. Este horno ha sido convenientemente acondicionado y calibrado en el rango de temperaturas de trabajo. Para ello se ha dotado al horno de una base de lana de roca que actúa como soporte de la cubeta de tratamiento y como aislante. Para la parte superior se ha diseñado y realizado un tapón de vermiculita-silicato-sódico con un orificio que permite la introducción del portamuestras (o portavidrios).

La cubeta de tratamiento se ha diseñado en función del hogar del horno y los vidrios que se tratarían; en este sentido, se han considerado las dimensiones más adecuadas las de un tubo de acero ANSI 316 de 63 mm de diámetro y una longitud de 270 mm que se ha dotado de base del mismo material soldada y de una tapa móvil del mismo acero, con paso para el portavidrios. El portavidrios se diseña para un máximo de 8 probetas de entre 2 y 4 mm de espesor, 30 mm de ancho y entre 125 y 135 mm de longitud.



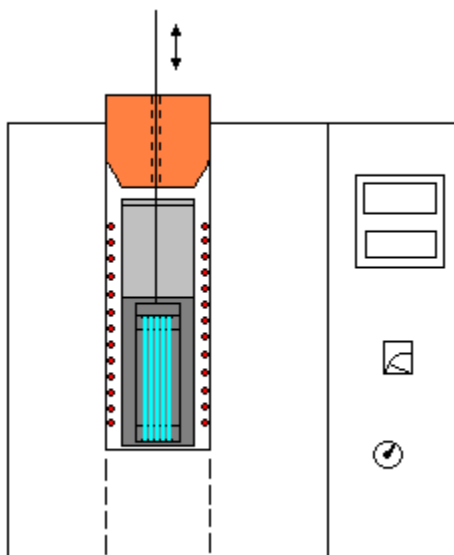


Figura 21. Montaje experimental en el que se puede ver un esquema del horno con las resistencias (círculos rojos), la cubeta de tratamiento con sal (gris), la tapa móvil (naranja), y el portavidrios con probetas de vidrio (azul).

### 1.3. Procedimiento experimental

En primer lugar se introduce la cubeta de tratamiento con la sal dentro del hogar del horno. La cantidad de sal ha de ser la necesaria para que una vez fundida cubra la totalidad de las muestras del vidrio que va a tratarse y permita escurrir y enfriar las probetas en la parte superior de la cubeta de tratamiento.

Para cada ensayo se siguen una serie de pasos que detallamos a continuación:

1. Se limpian con agua tibia y jabón las piezas de vidrio para eliminar los aceites de corte y la suciedad que traen adheridos. Se limpian posteriormente con alcohol y un papel exento de celulosa.
2. Se colocan en el portamuestras con precaución para que no se suelten, pero con la suficiente libertad de movimiento para que con el calor, al dilatarse, el acero no tense demasiado el vidrio y provoque pequeñas roturas concoideas.
3. Se introduce el portamuestras cargado en horno, en la parte superior de la cubeta de tratamiento y a unos 2 cm de la superficie de la sal (que está solidificada en este momento).
4. Se programa el ciclo de tratamiento, que ha de incluir tres etapas, en el controlador del horno. La primera etapa, de fusión de la sal y calentamiento del vidrio hasta la temperatura de tratamiento. La segunda etapa, de tratamiento a la temperatura elegida y

durante el tiempo escogido. Finalmente, una tercera etapa de enfriamiento del vidrio y solidificación de la sal.

El ciclo de tratamiento es el siguiente:

- El conjunto vidrio-sal dentro del tubo contenedor se calienta en un primer paso a una temperatura de 350 °C, a la que permanece durante 1 hora hasta alcanzar la fusión completa. La velocidad de subida hasta 350 °C es de 7 °C/min.
  - Una vez fundida la masa de sal y estabilizada a 350 °C, se calienta el conjunto a una temperatura 10 °C superior a la de trabajo a una velocidad de 5 °C/min.
  - Se baja a una velocidad de 1 °C/min hasta la temperatura de trabajo.
  - Alcanzada la temperatura de trabajo, se introduce el vidrio en el seno de la sal fundida, evitando que toque el fondo y procurando que quede bien cubierto.
  - Transcurrido el tiempo de tratamiento, se quita la tapa del horno, se coloca un ventilador para forzar la refrigeración y se saca el vidrio del seno de la sal, pero no del cubo contenedor, para evitar roturas por choque térmico. Se enfrían vidrio y sal en el mismo paso.
5. Una vez tratado y enfriado el vidrio se procede a su lavado en agua tibia para eliminar los restos de sal adheridos a su superficie y al portamuestras.
6. Después del lavado y secado el vidrio está listo para su análisis.

## 2. MÉTODOS Y EQUIPOS DE ANÁLISIS

### 2.1. Análisis químico

El análisis químico proporciona información sobre la composición elemental de una muestra de material. Se pueden efectuar análisis de tipo cualitativo y/o cuantitativo. En ambos casos la información necesaria se obtiene por medio de la medida de una propiedad física que se relaciona de forma característica con los componentes de interés.

#### 2.1.1. Espectroscopía de emisión ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*)

La espectrometría atómica de emisión mediante plasma ICP permite la determinación multielemental de más de 70 elementos en compuestos orgánicos e inorgánicos.

La técnica del plasma se basa en conseguir la ionización de un gas, generalmente argón, por la acción de una corriente inducida de alta frecuencia que genera un campo magnético oscilante. El plasma de argón está constituido por un conjunto de electrones e iones de argón a alta temperatura y se mantiene mediante la energía que suministra el campo magnético oscilante. Este campo magnético fuerza a los electrones e iones a girar a alta velocidad, de tal forma que cambian sus direcciones en cada ciclo 54 millones de veces por segundo y se alcanza una temperatura de 11 000 K.

La muestra en disolución es aspirada mediante un nebulizador a través de un capilar y pasa a una cámara de pulverización donde es convertida en un fino aerosol. Una corriente de argón transporta este aerosol a la antorcha del plasma donde, sometido a una temperatura en torno a los 6000 K, es disociado en átomos libres e iones que emiten luz de longitudes de onda características de los elementos presentes. La luz emitida es difractada por medio de un monocromador y queda separada en diferentes haces de una sola longitud de onda. Estos haces llegan secuencialmente a un tubo fotomultiplicador, encargado de convertir los fotones en una señal eléctrica que es medida y registrada.

### 2.1.2. Equipo ICP/OES

El equipo utilizado es un Varian modelo Liberty 200. Se trata de un espectrómetro óptico de emisión por plasma de acoplamiento inductivo. Todo el funcionamiento del equipo se controla mediante un programa informático a través de un software específico.

Los pasos seguidos para el análisis de las muestras son estos:

1. Selección de los elementos que se desean medir.
2. Preparación de las disoluciones de las muestras que serán analizadas.
3. Preparación de las disoluciones de patrones de calibrado. Cada disolución contiene una concentración conocida de los elementos que se miden.
4. Las disoluciones de calibrado y de las muestras se atomizan en el plasma, y se graban las intensidades de las líneas de emisión.
5. Las gráficas de calibración se preparan para cada elemento a partir de las intensidades de emisión de las disoluciones de calibración.
6. Las concentraciones de los elementos en cada disolución de muestra se determinan a partir de las gráficas de calibración. Las concentraciones en la muestra original son calculadas con posterioridad a partir de las concentraciones medidas de los elementos en la disolución de la muestra y el factor de disolución conocido.

Las condiciones de trabajo se reflejan en la Tabla 4.

### 2.1.3. Preparación de las muestras

Se muele la muestra en un molino de bolas hasta reducir su tamaño por debajo de 63  $\mu\text{m}$ . Se toman 0,2 g de la muestra molida para su análisis y se mezclan con 0,1 g de yoduro de litio y con 1,5 g de metaborato de litio. Esta preparación se funde y se diluye en 50 ml de ácido nítrico al 4%. Finalmente, se pasa a un matraz aforado en el que se enrasa con agua mili Q a 100 ml.

Esta muestra, en función de los patrones elegidos para medir los distintos componentes, puede diluirse para asegurar así una lectura correcta, en especial de los componentes mayoritarios.

NEBULIZADOR	
Tipo	V Groove
Presión	150 KPa
Potencia de plasma	1 KW
ARGÓN	
Flujo de plasma	15.0 l/min
Auxiliar	1,5 l/min
Velocidad de la bomba	25 rpm
Tiempo integración	3 s
Número de repeticiones	3
Altura de <i>viewing</i>	Optimizada por SRB
Voltaje PMT	750 V
Corrección de fondo	Dinámico
Purga de nariz	Alta

Tabla 4. Condiciones de trabajo del equipo de espectroscopía de emisión ICP/OES Varian Liberty 200.

## 2.2. Medida de la resistencia a la flexión

El comportamiento tensión-deformación para materiales frágiles se determina mediante ensayos a flexión <sup>[1]</sup> <sup>[12]</sup>, en los cuales una probeta en forma de barra con sección rectangular o circular es flexionada usando una técnica de tres o cuatro puntos de aplicación de la carga; el esquema de aplicación de la carga se ilustra en la Figura 22.

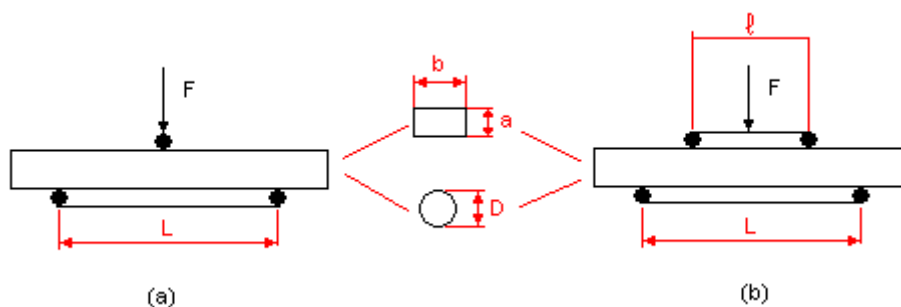


Figura 22. Representación del ensayo a flexión en tres puntos (a) y cuatro puntos (b) para probetas prismáticas y cilíndricas.

En el punto de aplicación de la carga, la superficie superior está sometida a un estado de compresión, mientras que la superficie inferior está sometida a tracción. La tensión se calcula a partir del espesor de la probeta, el momento de flexión y el momento de inercia de la sección; estos parámetros se indican en la Figura 22 para secciones rectangulares y cilíndricas.

La tensión máxima, o tensión a la fractura en el ensayo de flexión, se denomina **módulo de rotura (MOR)** o *resistencia a la flexión*. Para el caso de una sección rectangular y ensayo a tres puntos, el módulo de rotura  $\sigma_r$  se calcula mediante la fórmula:

$$\sigma_r = \frac{3 \cdot F_{m\acute{a}x} \cdot L}{2 \cdot a \cdot b^2} \quad [55]$$

Donde  $F_{m\acute{a}x}$  es la carga de fractura,  $L$  es la distancia entre puntos de apoyo inferiores,  $a$  la anchura de la muestra y  $b$  su espesor. Si se expresan la fuerza en  $N$  y las longitudes en  $mm$ , el módulo de rotura resulta dado en  $MPa$  ( $MN/m^2$ ).

Si las probetas son circulares, el módulo de rotura para el ensayo a tres puntos es:

$$\sigma_r = \frac{8 \cdot F_{m\acute{a}x} \cdot L}{\pi \cdot D^3} \quad [MPa] \quad [56]$$

Donde  $D$  es el diámetro de las probetas.

Si se realiza el ensayo a cuatro puntos, las expresiones para determinar la resistencia a flexión son para una muestra prismática [57] y para una muestra cilíndrica [58].

$$\sigma_r = \frac{3 \cdot F_{m\acute{a}x} \cdot (L - \ell)}{2 \cdot a \cdot b^2} \quad [MPa] \quad [57]$$

$$\sigma_r = \frac{8 \cdot F_{m\acute{a}x} \cdot (L - \ell)}{\pi \cdot D^3} \quad [MPa] \quad [58]$$

Donde  $\ell$  es la distancia entre los puntos de apoyo superiores.

### 2.2.1. Máquina de ensayos Suzpecar ME-M/5

Para la medida de la resistencia a flexión se realizan ensayos a tres puntos en una máquina universal de ensayos Suzpecar MEM-103/5 cuya calibración se encuentra acreditada por la ENAC. Está dotada de control por ordenador mediante un software de control PA/MPC-2 de CODEIN SL. La velocidad de recorrido o posición escogida para la aplicación de la carga es de 2 mm/min con precarga inicial de entre 2 y 3 kgf. El módulo de tres puntos empleado en los ensayos consta de una separación variable de 50 a 190 mm y la longitud máxima de las probetas es de 240 mm. La separación elegida para testar las probetas fue de 100 mm. Además, los apoyos cilíndricos tienen libertad de giro y de movimiento vertical para permitir que la probeta se asiente adecuadamente

y la distribución de la carga sea la correcta. En la siguiente figura (Figura 23) se puede observar el montaje.

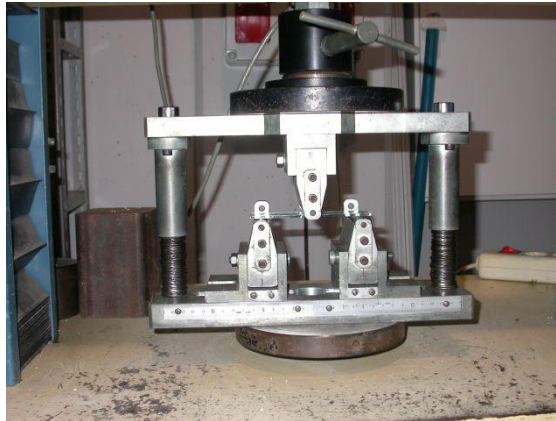


Figura 23. Montaje para el ensayo de flexión mediante tres puntos de apoyo en el equipo universal de ensayos Suzpecar MEN-103/5, con una probeta de vidrio de 125 x 30 x 3 mm y una separación de apoyos de 100 mm.

### 2.2.2. Preparación de las muestras

Las muestras para ensayar no requieren ninguna preparación previa, salvo una limpieza. Tras las primeras experiencias se observó que el comportamiento de rotura de las muestras de vidrio era distinto en función de cómo se hubieran dispuesto las superficies durante los ensayos en el dispositivo de 3 puntos.

Las probetas de vidrio suministradas y cortadas a medida para los ensayos carecen de bordes canteados y/o pulidos. En estos cantos vivos se observan marcas y pequeñas grietas de serrado, que son mayoritarias en los bordes de una de las superficies de las probetas. Si se disponen las probetas al azar en el dispositivo de tres puntos, sin prestar atención a si las grietas quedan mayoritariamente en la superficie superior o inferior, los resultados de rotura presentan una elevada dispersión. En cambio, si se dispone siempre la superficie más débil (con más grietas en su canto vivo) en la misma posición (hacia arriba o hacia abajo) los resultados son menos dispersos y muy diferentes entre sí; los peores se obtienen cuando la superficie con más grietas en su canto vivo se coloca hacia abajo debido a que las grietas de la parte superior se comprimen y no se propagan mientras que las de la parte inferior se expanden y propagan. Se puede ver en la Figura 24.

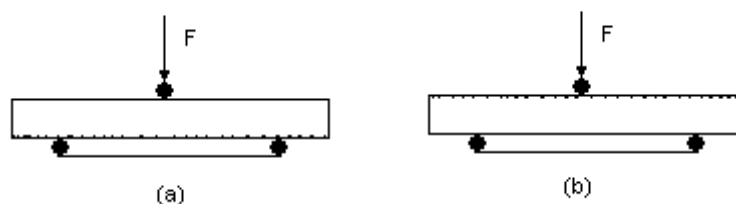


Figura 24. Disposición de las probetas durante el ensayo a tres puntos. (a) La superficie cuyo borde tiene las marcas de serrado se dispone hacia abajo y proporciona los peores resultados de resistencia. (b) La superficie cuyo borde tiene las marcas de serrado se dispone hacia arriba y proporciona los mejores resultados de resistencia.

En vista de estas diferencias, que pueden llegar a ser del doble de resistencia en función de cómo se coloque la probeta, se procederá siempre a romper las probetas de forma que proporcionen el mínimo de resistencia, es decir, se utilizará en todo momento la posición (a).

### 2.3. Corte de probetas

Para poder realizar determinadas medidas como la microdureza, la determinación de la capa sometida a compresión, el módulo de Young o la profundidad de los perfiles de intercambio, es necesario disponer de las probetas de la forma y las dimensiones adecuadas. Para la mecanización deseada se emplea una sierra de disco de diamante .

#### 2.3.1. Equipo de corte. Sierra ISOMET™ 2000

El equipo utilizado para cortar las muestras es una sierra de disco de diamante ISOMET™ 2000 de Buehler®. Dispone de un regulador de velocidad de giro, varias pesas de distinta magnitud y un micrómetro que permite regular la distancia de corte al borde de la muestra.

El líquido de corte empleado ha sido Isocut® plus cutting fluid, en dilución 1:9 (una parte de líquido de corte por cada nueve de agua).

### 2.4. Medida de la microdureza

En estos ensayos, un penetrador de diamante muy pequeño y de geometría piramidal es forzado en la superficie de la muestra <sup>[12]</sup>, la cual es necesario que esté pulida. Las cargas aplicadas están comprendidas entre 1 y 1000 gf. La marca resultante se observa al microscopio y se mide; esta medida es convertida en un número de dureza.




Tanto la dureza Knoop como la Vickers se consideran *microdureza*, debido a la magnitud de la carga y al tamaño del indentador. Las escalas de dureza para ambas técnicas son aproximadamente equivalentes. Las expresiones para determinar la dureza Vickers y Knoop son las siguientes:

$$H_v = \frac{1,854 \cdot P}{d^2} \quad [59]$$

Huella: 

$$H_k = \frac{14,2 \cdot P}{l^2} \quad [60]$$

Huella: 

Donde  $P$  es la carga aplicada (kgf),  $d$  es la longitud (mm) de la diagonal de la huella cuadrada y  $l$  la longitud (mm) de la diagonal más larga de la huella rómbica.

#### 2.4.1. Equipo de medida. Microdurómetro Matzuzawa MXT50

El equipo empleado para determinar la microdureza es el Matzuzawa MXT50 Tipo A, que permite determinar las microdurezas de Vickers y Knoop, con operaciones automáticas de carga, mantenimiento y descarga del penetrómetro sobre la muestra, e indentar con cargas que van desde los 10 gf hasta 1 kgf. El mecanismo de carga es automático y la velocidad de aplicación es de 50  $\mu\text{m/s}$ . Está provisto de un microscopio óptico de 400 aumentos y un microprocesador multifunción que proporciona la lectura directa del valor de microdureza.

En este caso se determinó la microdureza Knoop de piezas de vidrio, que no necesitan preparación previa debido a que las medidas se realizan en sus caras pulidas, directamente en la zona intercambiada en el tratamiento.

Una vez encendido el equipo, se selecciona la carga y el tiempo de aplicación; la carga de trabajo elegida fue de 200 gf durante 5 segundos. Se ajusta el microscopio y se coloca la probeta con cuidado de que quede perfectamente plana, se enfoca mediante el microscopio y se efectúa la indentación. Una vez indentado el vidrio, la huella ha de ser un rombo perfectamente simétrico; de no ser así debe recolocarse la probeta o variar la carga hasta que se consiga un rombo perfectamente definido. Se mide la diagonal mayor y se determina automáticamente la microdureza de Knoop. Este valor deriva de la expresión [60].

Se realizan entre 15 y 20 indentaciones, con sus correspondientes mediciones, en grupos de 4-5 indentaciones en diferentes lugares de la pieza, alejadas del borde y distanciadas entre sí.

#### 2.4.2. Preparación de las muestras

Las muestras para determinar la microdureza no necesitan ningún tipo de preparación, salvo una buena limpieza. Si es necesario, han de cortarse, para que el tamaño sea adecuado para su colocación en el microdurómetro, mediante una sierra de disco (ISOMET<sup>TM</sup>).

#### 2.5. Medida del módulo de Young

La determinación del módulo de Young se puede llevar a cabo por métodos estáticos o dinámicos <sup>[1]</sup>.

Los primeros se basan en la medida del alargamiento que experimentan las muestras dentro del intervalo elástico cuando se someten a diferentes esfuerzos de tracción; el módulo elástico se obtiene entonces por aplicación directa de la ley de Hooke. Ahora bien, la utilidad de estos métodos se halla limitada por la sensibilidad con que puedan determinarse los pequeños incrementos de longitud, por lo que se emplean delicados sistemas ópticos de medida. Se suele recurrir a ensayos de flexión transversal de probetas cilíndricas.

Entre los procedimientos dinámicos para la medida del módulo de elasticidad del vidrio, el más frecuentemente utilizado es el que se basa en la determinación de la frecuencia de sus vibraciones elásticas. Se determina la frecuencia de vibración característica y se calcula el módulo elástico a partir de la expresión [61].

$$E = K \cdot m \cdot v^2 \quad [61]$$

Donde  $K$  representa un factor que depende de las dimensiones y características de la muestra;  $m$ , la masa de la probeta, y  $v$  su frecuencia de vibración característica.

##### 2.5.1. Equipo de medida. Buzz-o-Sonic<sup>®</sup>

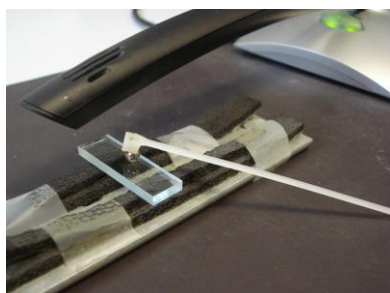
Es una técnica bien establecida con un procedimiento experimental recogido en las normas ASTM E1876 y C1259. Buzz-o-Sonic es un analizador del espectro sonoro diseñado para medir las frecuencias de resonancia de cerámicas y metales excitados por

diferentes impulsos. El rango de frecuencias que es capaz de detectar abarca desde los 10 a los 20 000 Hz. El equipo es básicamente un software, el Buzz-o-Sonic<sup>®</sup>, que registra la vibración provocada a una probeta con un percutor metálico esférico con soporte plástico mediante un micrófono que, conectado a un ordenador, le transmite la señal.

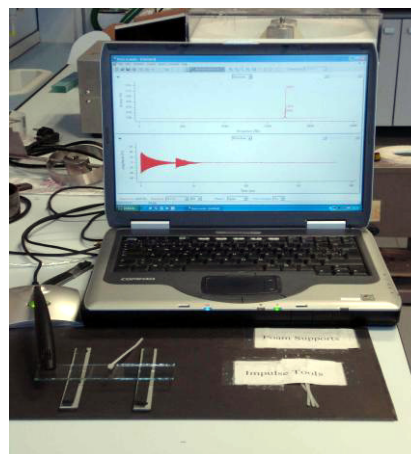
Hay tres modos de trabajo diferentes, según sea la colocación de la probeta, la posición del golpe con el percutor y el lugar de recogida de la señal mediante el micrófono: el modo de flexión, el modo de torsión y el modo longitudinal. En el caso que nos ocupa, el más adecuado es el modo de flexión, para el cual el procedimiento que se sigue es este:

1. Se corta una probeta de vidrio de forma rectangular, se miden sus dimensiones mediante un calibre (longitud, anchura y espesor) y se pesa de forma precisa en una balanza.
2. Se coloca sobre dos apoyos de goma de unos 2-3 mm de espesor, cuya función es la de absorber las vibraciones e impedir que se transmitan a la mesa de ensayo. Los apoyos de goma se deben colocar a una distancia de los extremos de la probeta de  $0,224 L$ , siendo  $L$  la longitud de la probeta.
3. Se sitúa el micrófono próximo a uno de los extremos de la muestra, en el espacio entre el extremo de la probeta y el apoyo de goma.
4. Se golpea en el centro de la muestra con el percutor metálico y se registra la medida de la vibración.
5. El módulo de Young se determina automáticamente mediante el software con un algoritmo matemático de la onda recogida, conocido como FFT (*Fast Fourier Transform*), que necesita las dimensiones de la probeta y su masa de forma precisa como datos de entrada. Por tanto, se deben tomar las medidas de las probetas con un calibre micrométrico calibrado y tienen que ser pesadas con exactitud en una balanza. Asimismo, se debe conocer o estimar el módulo de Poisson.

En la Figura 25 podemos ver una foto de la probetas usadas para la realización de los ensayos, montada sobre los soportes de goma junto con el percutor y el micrófono (a). En la figura (b) se puede observar el montaje completo para efectuar las medidas con el micrófono conectado a un ordenador con el software Buzz-o-Sonic<sup>®</sup>.



(a)



(b)

Figura 25. Detalle del montaje usado para la realización de las medidas del módulo de Young con las probetas sobre los soportes, percutor y micrófono (a). Montaje con probeta, soportes, percutor y micrófono conectado a un ordenador con el software Buzz-o-sonic® (b).

### 2.5.2. Preparación de las muestras

Como se ha mencionado con anterioridad, las muestras deben cortarse de forma rectangular y con un tamaño que sea adecuado mediante una sierra de disco (ISOMET<sup>TM</sup>). Antes de realizar la medida ha de procederse a su limpieza.

### 2.6. Medida de los perfiles de intercambio

De los distintos métodos que existen para estudiar experimentalmente los procesos de intercambio iónico en vidrios, el más recomendable es el de la obtención, mediante análisis por microsonda de energía dispersiva acoplada a un microscopio electrónico de barrido, de los perfiles de concentración del ión de cambio que penetra en el vidrio. Si se analiza mediante microscopio electrónico un vidrio cambiado iónicamente es posible examinar la distribución del ión de cambio que penetra en el vidrio, así como la disminución del ión que sale del vidrio en la superficie.

En la serie de imágenes que se corresponden con las figuras 26 a 31, se observa un vidrio sódico-cálcico mediante microscopio electrónico de barrido. En la Figura 26 se puede observar la interfase vidrio-resina de inclusión. El vidrio se corresponde a un corte perpendicular a la superficie pulida de la probeta, de forma que se puede ver la distribución de sus componentes desde la superficie hacia el interior. En la Figura 27 se muestra mediante un mapa EDS la distribución de potasio en un vidrio sódico-cálcico comercial, mientras que en las figuras 28 y 29 se observan los mapas EDS de las distribuciones de potasio y sodio desde la superficie al interior de un vidrio de las

mismas características que ha sido sometido a un intercambio iónico durante 4 horas en el seno de nitrato potásico fundido a 400 °C. Se puede ver como el potasio se concentra en la superficie del vidrio, al tiempo que en esa misma sección el sodio disminuye. En las figuras 30 y 31 se puede observar como las distribuciones de silicio y calcio no sufren variación.

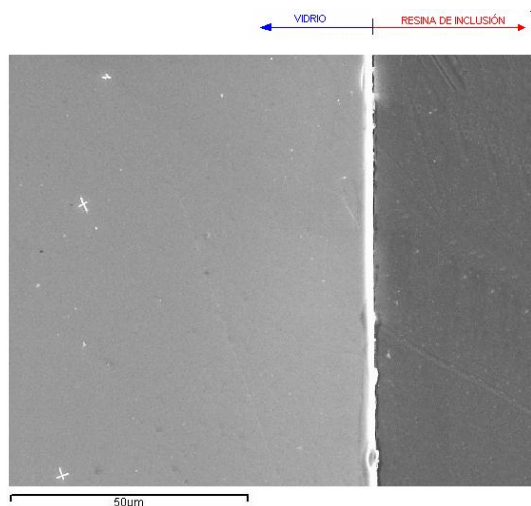


Figura 26. Vidrio sódico-cálcico. Interfase vidrio-resina. El vidrio muestra un corte que va desde la superficie pulida de la muestra hacia su interior.

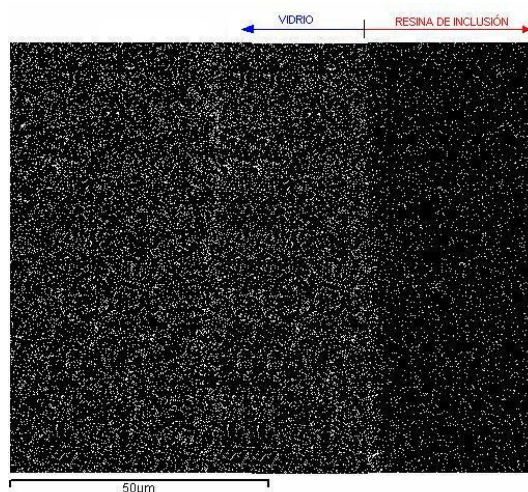


Figura 27. Mapa EDS que muestra la distribución de potasio en un vidrio sódico-cálcico comercial.

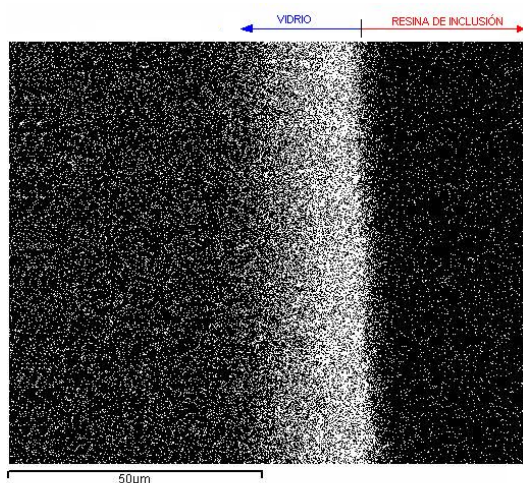


Figura 28. Mapa EDS que muestra la distribución de potasio en un vidrio sódico-cálcico comercial sometido a intercambio iónico durante 6 horas a 400 °C en sal KNO<sub>3</sub>.

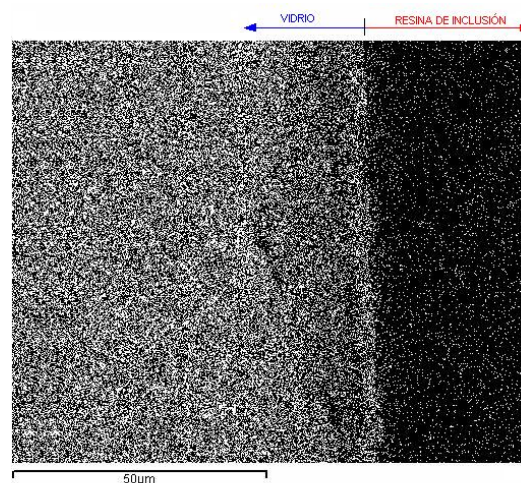


Figura 29. Mapa EDS que muestra la distribución de sodio en un vidrio sódico-cálcico comercial sometido a intercambio iónico durante 6 horas a 400 °C en sal KNO<sub>3</sub>.



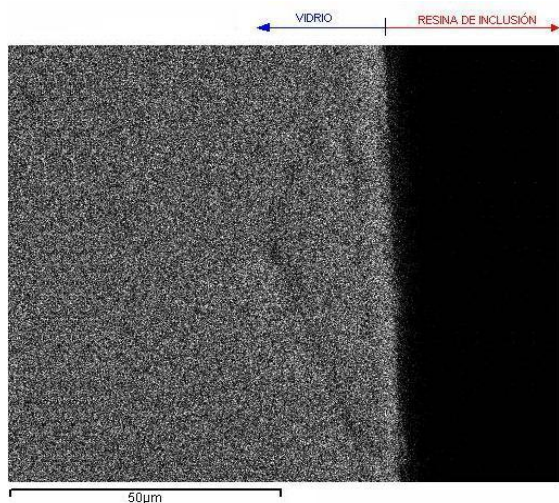


Figura 30. Mapa EDS que muestra la distribución de silicio en un vidrio sódico-cálcico sometido a intercambio iónico durante 6 horas a 400 °C en sal KNO<sub>3</sub>.

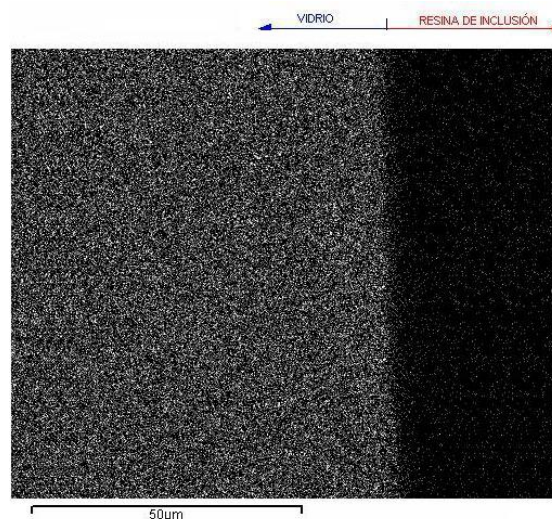


Figura 31. Mapa EDS que muestra la distribución de calcio en un vidrio sódico-cálcico sometido a intercambio iónico durante 6 horas a 400 °C en sal KNO<sub>3</sub>.

En la Figura 32 se observan los perfiles de concentración de iones de potasio y sodio en función de la distancia a la superficie en un vidrio que ha sido sometido a intercambio iónico en nitrato potásico durante 6 horas a 400 °C. En la Figura 33 se comparan los perfiles de concentración y se puede observar claramente cómo se corresponde el potasio introducido con el sodio que sale del vidrio.

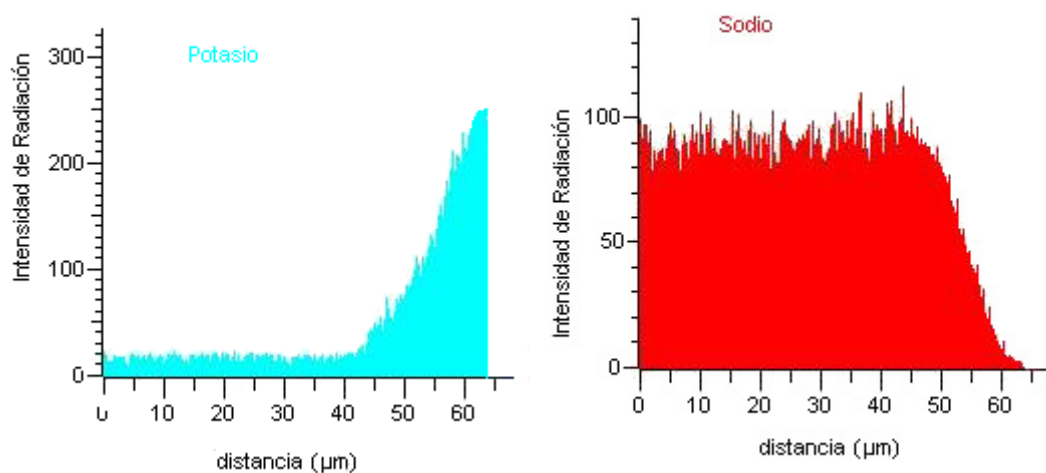


Figura 32. Perfiles de la concentración de iones de potasio y sodio en función de la distancia a la superficie en un vidrio cambiado iónicamente 6 horas a 400 °C en KNO<sub>3</sub> fundido.

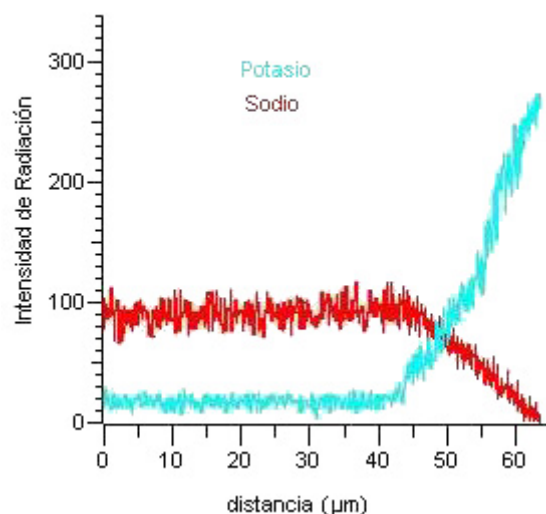


Figura 33. Comparación de los perfiles de concentración de iones de sodio (rojo) y potasio (azul) en función de la distancia a la superficie en un vidrio cambiado iónicamente 6 horas a 400 °C en KNO<sub>3</sub> fundido.

Estos perfiles, además de determinar la distancia de penetración de los iones de potasio intercambiados con iones de sodio, permiten determinar la concentración de iones en cada punto del vidrio sabiendo la concentración inicial y la máxima concentración o concentración de borde. De esta forma se puede estudiar el intercambio a partir de los perfiles de concentración, esto es, a partir de las concentraciones en cada punto se puede estudiar la difusión iónica a la temperatura de trabajo (*1. Introducción*).

#### **2.6.1. Equipo para la medida de los perfiles de intercambio. Microscopio electrónico de barrido (SEM)**

El microscopio electrónico de barrido (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) emplea un haz de electrones que pasa a través de unas lentes condensadoras y de un objetivo, y es dirigido a lo largo de la muestra por unas bobinas de barrido, mientras que un detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía emitidos por cada punto de la superficie. Al mismo tiempo, se utiliza el foco de un tubo de rayos catódicos para proporcionar contraste a la imagen. La resolución del microscopio de barrido está entre 20 y 50 Å, y son posibles entre 10 y 50 000 aumentos.

Es necesario que la superficie de la muestra que se desee analizar sea eléctricamente conductora, esté o no pulida.

La irradiación produce varios tipos de radiaciones emergentes, de las cuales las más interesantes son estas:

- Electrones secundarios, muy sensibles al relieve, con los que se estudia la superficie de la muestra.
- Electrones retrodifundidos cuya intensidad es proporcional al número atómico medio de la muestra. Este tipo de radiación permite obtener imágenes en las que se distinguen las diferentes composiciones por sus tonalidades de gris.
- Fluorescencia de rayos X, constituida básicamente por fotones característicos de los elementos presentes en la muestra. El análisis de este espectro de rayos X permite estudiar cuantitativa y cualitativamente los elementos constituyentes de la muestra. En función de las características de la radiación que se mide se dispone de dos técnicas analíticas, espectroscopía por dispersión de energías (EDS) y espectroscopía por dispersión de ondas (WDS). La primera de ellas mide la energía de los fotones emitidos y es una técnica adecuada para el análisis cualitativo y semicuantitativo. La segunda, determina sus longitudes de onda y permite efectuar microanálisis cuantitativos sin interferencias espectrales.

#### **2.6.1.1. Equipo JEOL JSM-6400**

El microscopio electrónico de barrido utilizado para el análisis de las muestras es el Jeol JSM-6400 *scanning microscope*. Este equipo posee un espectrómetro de rayos X por energía dispersiva (Link-XL), estación de trabajo y detector de patrones de dispersión. Además, se complementa con una computadora con el software INCA 4.01 de Oxford Instruments que permite conseguir imágenes digitales de la superficie de la muestra, realizar análisis superficiales de áreas muy concretas y definidas, mapas de composición...

#### **2.6.2. Preparación de muestras**

Para poder determinar mediante microscopía electrónica de barrido los perfiles de concentración del ión de cambio es necesaria una preparación previa de las muestras para su posterior análisis. En este sentido, las muestras han de cortarse de un tamaño aceptable para su medida con la sierra de disco de diamante ISOMET<sup>TM</sup> de Buehler<sup>®</sup> y el corte debe ser perpendicular a las superficies pulidas del vidrio, entre 5 y 10 mm de largo y preferentemente de la zona central de la pieza intercambiada. Asimismo, es necesario guardar especial cuidado en el corte para evitar, en la medida de lo posible, la destrucción de los bordes durante el serrado; para ello se ha de prestar singular atención



a la velocidad de corte. De este modo se dispondrá de una muestra en la que se pueda medir en varios sitios la variación de concentración de los componentes del vidrio, desde la superficie al interior de la pieza.

Una vez cortada la pieza, tal y como se presenta en la Figura 34, la superficie que se muestra en un color azul más oscuro ha de ser pulida para su observación y las medidas de los perfiles de concentración se realizarán a lo largo de la zona blanca, desde la superficie al interior.

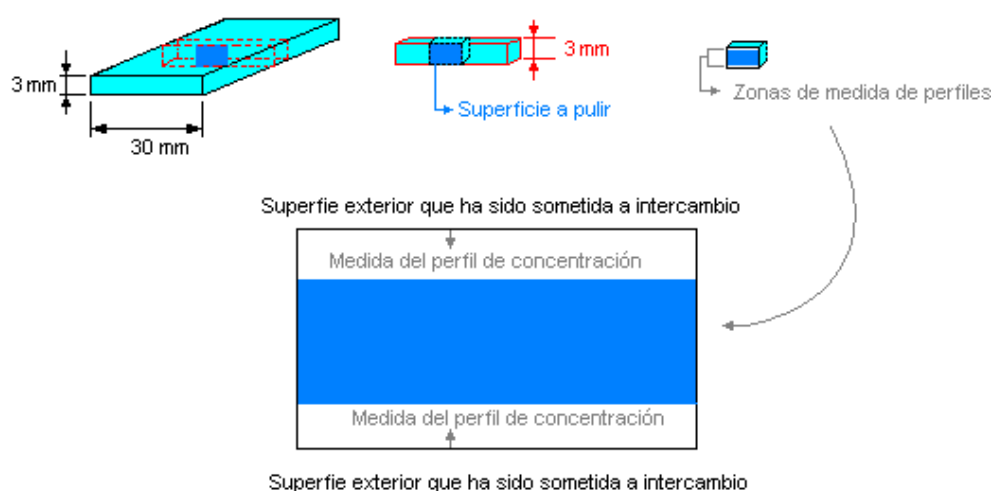


Figura 34. Corte de la pieza para observar mediante microscopía electrónica de barrido, a partir de un vidrio intercambiado, en la parte superior de la figura. La superficie en color azul más oscuro es la destinada a ser pulida. En la parte inferior de la imagen se ve la zona de medida de perfiles de concentración en la nueva superficie cortada una vez pulida y metalizada.

### 2.6.2.1. Inclusión en resina de las muestras

Para el pulido de las muestras es necesaria la inclusión de estas en el seno de una resina para una perfecta conservación de sus bordes y la capa de penetración iónica conseguida. La muestra debe estar libre de grasa y de otros contaminantes para una correcta adherencia de la resina, por lo que es muy importante su limpieza tras el corte.

La técnica de montaje elegida es la inclusión en frío. Se utiliza una resina Epoxi de dos componentes que solidifica una vez que son mezclados.

Las muestras de vidrio, una vez bien limpias, se colocan en un portamuestras o revólver de pulido en el que se ha aplicado una fina capa de Release Agent Buehler, que facilita el posterior desmolde, de forma que la superficie que va a pulirse queda contra el fondo plano del molde.

Cuando la resina está preparada, se le añade el catalizador, se vierte sobre las muestras y se deja curar un mínimo de 8 horas. Para la preparación de la resina se mezclan los dos

componentes en la proporción necesaria. En este caso, la resina utilizada es Bepox 1159 primer y segundo componente, y el cálculo de la mezcla se obtiene a partir de las ecuaciones [62] y [63].

$$A \text{ (g)} \cdot 6,93 = P \text{ (g)} \times 5,93 \quad [62]$$

$$B \cdot 6,93 = P \quad [63]$$

Donde  $A$  es la cantidad de resina Bepox 1.<sup>er</sup> componente en gramos,  $B$  es la cantidad de resina Bepox 2.<sup>o</sup> componente en gramos y  $P$  es la suma de ambas cantidades.

Una vez curada la resina, se desmolda la muestra incluida y se acopla a la pulidora para su desbaste y pulido.

#### 2.6.2.2. Equipo y procedimiento de pulido

El equipo de pulido que se emplea es una pulidora ECOMET<sup>®</sup> 4 de Buehler<sup>®</sup> con un cabezal superior AUTOMET<sup>®</sup> 2, también de Buehler<sup>®</sup>, que cuenta con control electrónico de velocidad de rotación horaria del plato de desbaste/pulido (50-500 rpm.) y control de líquido refrigerante/lubricante externo (agua). Por lo que respecta al cabezal superior, este posee un sistema de carga y descarga del revólver portamuestras, control electrónico de fuerza (1-60 lb), dirección de giro (horario-antihorario), tiempo de funcionamiento y posibilidades de velocidad de rotación fija y dosificación de líquidos de pulido automático.

En cuanto al procedimiento de pulido, se van utilizando una serie de paños de desbaste/pulido sucesivamente con diferentes líquidos de pulido, cargas y tiempos (véase la Tabla 5). Los paños son Lam Plan<sup>®</sup> Poli Singh Technology y los líquidos Bio Diamant<sup>®</sup>.

Como acabado se someten durante 1 minuto en el equipo de pulido VIBROMET<sup>®</sup> III de Buehler<sup>®</sup> a una suspensión de micropartículas de alúmina Gamma Micropolish<sup>®</sup> Alumina n.º 3 de Buehler<sup>®</sup>.

Finalmente, se sueltan las muestras incluidas y pulidas del revólver de pulido, y se corta la resina sobrante mediante la sierra de diamante ISOMET<sup>™</sup> 2000, para obtener así las muestras adecuadas para su introducción en el microscopio electrónico de barrido.

Paso	Disco	Líquido	Tiempo	Sentido de giro de la muestra
Desbaste grueso	Diamante 40 $\mu\text{m}$	Agua	Hasta plano	Antihorario
Desbaste fino	Diamante 20 $\mu\text{m}$	Agua	$\approx 2$ min	Antihorario
Pulido grueso	Diamante azul rígido	Diamante azul 12 $\mu\text{m}$	3-5 min	Horario
1. <sup>er</sup> pulido fino	Diamante amarillo	Diamante verde 6 $\mu\text{m}$	3-5 min	Horario
2. <sup>o</sup> pulido fino	Diamante naranja	Diamante naranja $\mu\text{m}$	3-5 min	Horario

Tabla 5. Pasos del desbaste/pulido con especificaciones de discos, líquidos de pulido, tiempo y sentido de giro del cabezal superior.

### 2.6.2.3. Metalización de las muestras

Antes de proceder al análisis microscópico mediante SEM es necesario conseguir que la superficie que se va a analizar sea conductora, y para ello se metaliza la superficie.

Como metalizador se usa el equipo EMITECH K550<sup>®</sup>, que deposita mediante *sputtering* una fina capa de átomos de oro sobre la superficie que será estudiada y la convierte en eléctricamente conductora.

Los parámetros de funcionamiento del equipo se pueden ver en la Tabla 6:

Lámina	Au
Deposición	35 mA
Vacío	$1 \times 10^{-1}$ mbar
Gas	Ar
Tiempo de deposición	4 min

Tabla 6. Condiciones de operación del metalizador Emitech K550<sup>®</sup>.

### 2.6.3. Procedimiento de medida del perfil de intercambio

La medida de los perfiles de concentración se realiza en el equipo Jeol JSM 6400 por un operador experto, para lo que deben buscarse las zonas que no tengan deterioro en la interfase vidrio-resina. Se miden los perfiles de concentración de Si, Ca, Na y K.

A través del programa Inca<sup>®</sup> de Oxford Instruments se pueden llevar a cabo las mediciones necesarias para un completo análisis del intercambio iónico producido en la superficie de los vidrios.

## 2.7. Medida de la capa sometida a compresión

Los vidrios homogéneos desde un punto de vista físico, como materiales isotrópicos, se comportan ópticamente como un medio vacío y los rayos luminosos se propagan en ellos con la misma velocidad en todas las direcciones. Por consiguiente, no ejercen ninguna acción sobre la luz polarizada.

Un vidrio sometido a la acción de fuerzas mecánicas pierde su carácter isotrópico y se convierte en birrefringente; vuelve al estado original tan pronto como cesa el estado perturbador que lo originó. Esta perturbación puede estar producida por una fuerza mecánica exterior o ser consecuencia de tensiones internas generadas en el vidrio.

Al interponer una lámina birrefringente entre nícoles cruzados, por lo general se restablece la iluminación del campo oscuro; la intensidad de la luz observada depende de la orientación de la lámina con respecto a los nícoles. Cuando las dos direcciones de vibración de la lámina coincidan respectivamente con las direcciones de vibración del analizador y del polarizador, se producirá oscuridad o extinción total. Estas posiciones se llaman normales o de extinción y corresponden a 0, 90, 180 y 270° <sup>[1]</sup>. En cualquier otra posición, la lámina aparecerá más o menos iluminada, y la intensidad resultará máxima en las zonas denominadas diagonales o de claridad, a 45° respecto a las de extinción, como se aprecia en las Figuras 35 y 36, comparando ambas imágenes se puede ver también la variación de la capa de compresión con la temperatura.

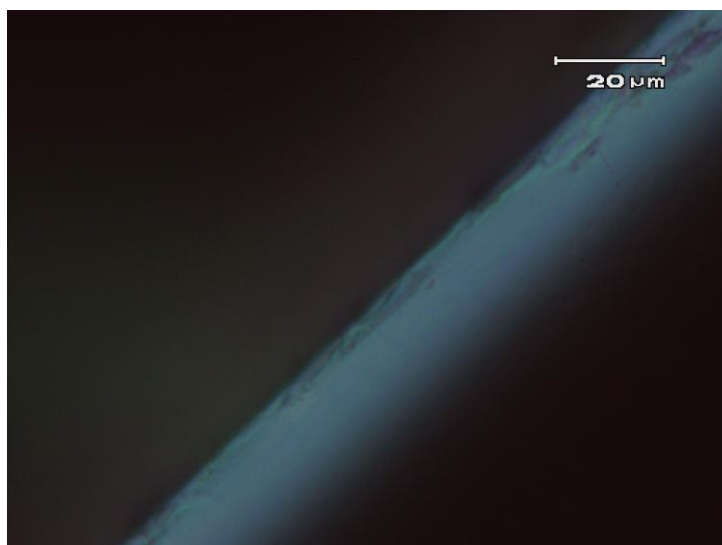


Figura 35. Capa sometida a tensiones de compresión en un vidrio sódico-cálcico que ha sido tratado por intercambio iónico durante 6 horas a 400 °C en KNO<sub>3</sub>. Imagen obtenida mediante un microscopio óptico de luz polarizada con la lámina a 45° respecto a los nícoles.

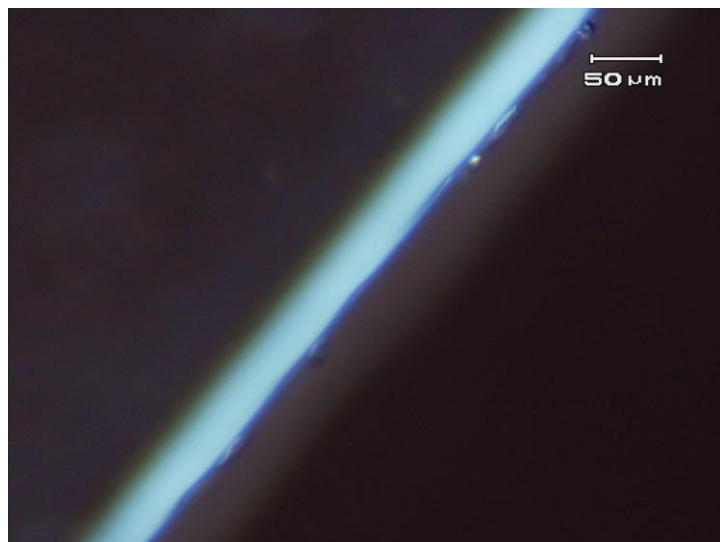


Figura 36. Capa sometida a tensiones de compresión en un vidrio sódico-cálcico que ha sido tratado por intercambio iónico durante 6 horas a 440 °C en  $\text{KNO}_3$ . Imagen obtenida mediante un microscopio óptico de luz polarizada con la lámina a 45° respecto a los nícoles.

### 2.7.1. Equipo de medida. Microscopio óptico de luz polarizada

Se utiliza un microscopio óptico dotado de luz polarizada Nikon Optiphot-2® Pol, que permite la observación de muestras por reflexión o transmisión y cuenta con cuatro juegos de objetivos para obtener aumentos de 4x, 10x, 20x y 40x.

El microscopio tiene acoplada una cámara Olympus DP12-2 de 35 mm para la obtención de fotomicrografías. La cámara posee un visor digital de 3,5" y escalas correlacionadas con los objetivos.

### 2.7.2. Preparación de muestras

Para poder observar mediante luz polarizada la capa de compresión a la que ha sido sometida una muestra de vidrio sódico-cálcico tratada en un baño de  $\text{KNO}_3$  fundido, debe prepararse adecuadamente. El procedimiento de preparación consta de dos pasos, corte y pulido de la muestra que va a examinarse.

- El primer paso en la preparación es el corte de la muestra. A partir de una probeta intercambiada, se corta una sección de la muestra de entre 500 y 700 micras mediante la sierra de disco de diamante ISOMET™ 2000. Se ha de tener especial cuidado en el control de la velocidad y la fuerza aplicada para evitar el deterioro de la superficie.
- El segundo paso es el pulido de la superficie que va a observarse, con especial atención a los bordes.

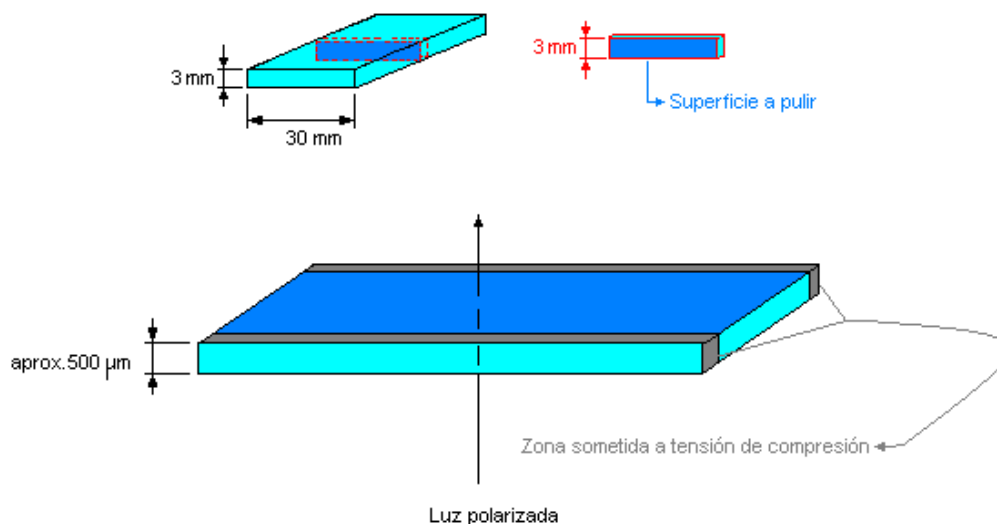


Figura 37. Corte de la probeta para su análisis en el que se muestra la sección cortada y la superficie que va a pulirse. La figura inferior muestra la probeta cortada y pulida sometida a luz polarizada, en gris se distingue la zona sometida a tensión de compresión.

### 2.7.2.1. Equipo de pulido. Pulidora EXAKT D-2000

La pulidora empleada es un modelo EXAKT D-2000, que posee un plato giratorio con control de velocidad en el que se adhieren los discos de papel abrasivo (CSi) WS-FLEX Waterproff de distinto desbaste.

Dispone de un sistema de pulido automático de láminas, que utiliza vacío para sujetar la lámina, con control de velocidad de oscilación.

### 2.7.2.2. Procedimiento de pulido

Para poder proceder al pulido de la muestra es necesario seguir una serie de pasos:

1. En primer lugar, es preciso pegarla a un portamuestras con un pegamento rápido de contacto. Se pega por la superficie opuesta a la que se va a pulir.
2. Se enciende el equipo de pulido, se conecta el vacío y se coloca la muestra en el carro de pulido.
3. Se moja el plato giratorio y se coloca el papel más abrasivo de CSi (P500).
4. Se acciona el plato giratorio y el carro de pulido, ambos con las velocidades adecuadas.
5. Se pule la muestra durante 2 minutos.
6. Se cambia el papel abrasivo por otro más fino y se pule durante 2 minutos.

7. Una vez pulida con todos los paños (P500, P800, P1000 y P1200), se retira el portamuestras del carro de pulido y, manualmente, se le da a la muestra un poco de brillo en el equipo de pulido VIBROMET<sup>®</sup> III de Buehler<sup>®</sup> (aproximadamente alrededor de 30 segundos). Se usa una suspensión de micropartículas de alúmina Gamma Micropolish<sup>®</sup> Alumina n° 3 de Buehler<sup>®</sup>.
8. Finalmente, se lava la muestra y se despegua en un baño de acetona.
9. Se limpia bien con agua y ya está lista para ser contemplada al microscopio.

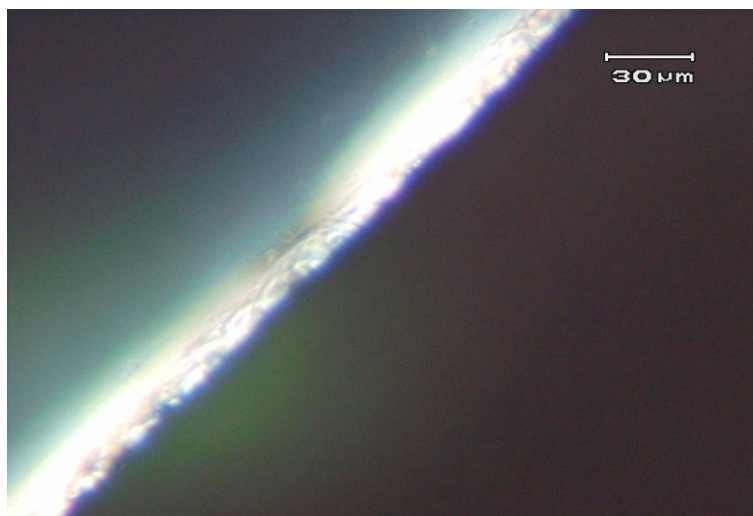


Figura 38. Capa sometida a tensiones de compresión en un vidrio sódico-cálcico que ha sido tratado por intercambio iónico durante 12 horas a 400 °C en KNO<sub>3</sub>. Imagen obtenida mediante un microscopio óptico de luz polarizada con la lámina a 45° respecto a los nícoles y sobreexposición de luz.

### 2.7.3. Procedimiento de medida de la capa sometida a compresión

La muestra se observa a transmisión en el microscopio Nikon Optiphot-2<sup>®</sup>. Los pasos para su medida son los siguientes:

1. Se coloca de forma que la superficie examinada sea la pulida.
2. Se enciende el foco de luz a transmisión y se regula la intensidad.
3. Se enfoca con el objetivo (4x, 10x, 20x y/o 40x).
4. Se introduce el polarizador y se gira la muestra 45°.
5. Se regula la intensidad de luz de transmisión para definir bien la capa. Si se sobreexpone la capa sometida a compresión se ve como una banda blanca de intensidad relativa a la tensión, como se puede comprobar en la imagen que se muestra en la Figura 38.
6. Se fotografía la muestra con la escala apropiada al objetivo utilizado.

## 2.8. Scattering de rayos X

El análisis mediante difracción de rayos X es fundamental en la determinación de fases cristalinas, pero el vidrio no es un sólido cristalino (véase el apartado 4 de la introducción). Sin embargo, se pueden usar las técnicas de difracción de rayos X (DRX) para realizar un estudio estructural de la superficie del vidrio como ya hizo Warren <sup>[22]</sup> en su momento. Hablamos entonces de *scattering* de rayos X, debido a que el vidrio no posee el orden necesario para producir difracción.

### 2.8.1. Equipo de *scattering* de rayos X

El equipo que se utiliza es un *difractómetro Siemens D5000*, provisto de un contador de centelleo y un monocromador secundario de grafito. El software empleado es DIFFRAC<sup>PLUS</sup> RELEASE 2000 XDR Commander 2.3 (para realizar las mediciones) y Eva 8.0 (para el análisis de resultados).

Las condiciones de trabajo del equipo se muestran en la Tabla 7.

Parámetros	Valor
Radiación usada	K $\alpha$ del Cu (1.5406 Å)
Intensidad	30 mA
Voltaje	40 kV
Colimador de divergencia	2 mm
Colimador de dispersión	1 mm
Colimador de detección	0.6 mm

Tabla 7. Parámetros de trabajo para la realización del *scattering* de rayos X.

### 2.8.2. Procedimiento de medida

Para realizar las medidas se coloca la muestra del vidrio que va a analizarse y se realiza un barrido entre  $2\theta$  igual a  $10^\circ$  y  $2\theta$  igual a  $42^\circ$ , que es la zona donde aparece la banda de difracción en los vidrios. Se hace un barrido lento, con paso 0,005. La disposición de la muestra de vidrio que será analizada se puede observar en la Figura 39.



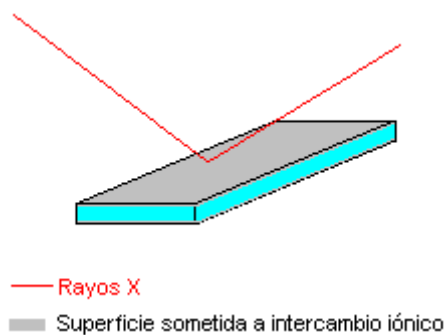


Figura 39. Representación gráfica de las muestras de vidrio sometidas a *scattering* de rayos X.

Las líneas obtenidas se suavizan a polinomios mediante series de Fourier para poder verlas con nitidez, y así poder hacer una comparación clara entre distintas muestras. Además se pueden realizar análisis sobre la banda obtenida y determinar el centro de gravedad, el área neta... y las posibles variaciones entre las distintas muestras.



## VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



Debido a que el intercambio iónico que se pretende realizar es el cambio de iones de sodio de la superficie del vidrio por iones de potasio procedentes de una sal, se valoran en primer lugar las distintas sales de potasio que se pueden emplear y en segundo lugar la forma de aplicación. En cuanto a las sales de potasio, se busca en la bibliografía sus características considerando principalmente el punto de fusión y su comportamiento en el rango de temperaturas de 400 °C a 550 °C. En la Tabla 8 se presentan las distintas sales de potasio y su punto de fusión:

Sal de potasio	Punto de fusión (°C)
BrK	730
ClK	773
KNO <sub>3</sub>	334
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1069
KCO <sub>3</sub>	891

Tabla 8. Sales de potasio y su punto de fusión.

Existen además otras sales, pero por sus posibilidades de descomposición o por su peligrosidad química fueron descartadas. Si se observa la Tabla 8, la única sal comercial que se ajusta al rango de temperatura de trabajo, es el nitrato potásico. Se pueden tener en cuenta mezclas de nitrato potásico con las otras sales que permitan la fusión de la sal en el rango de experimentación, pero tanto desde el punto de vista operativo como económico resulta más ventajoso el uso solo de nitrato potásico puro.

En cuanto a la forma de aplicación, la más efectiva y simple es la introducción de las muestras a templar químicamente en un baño de sal fundida, por lo que es la opción escogida.



## **1. RESULTADOS DE LABORATORIO**





### 1.1. ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD DE SALES FUNDIDAS

En primer lugar se hace un breve estudio de la estabilidad del  $\text{KNO}_3$ , dado que permanecerá fundido y sometido a temperaturas entre 400 °C y 510 °C durante un período de tiempo largo. El nitrato potásico utilizado (véanse materias primas, 3. *Materiales y métodos*) se analiza mediante difracción de rayos X (DRX), análisis térmico diferencial (ATD)/termo-gravimétrico (TG) y se somete a un tratamiento térmico. Los resultados de DRX y ATD-TG se muestran en las figuras 40 y 41.

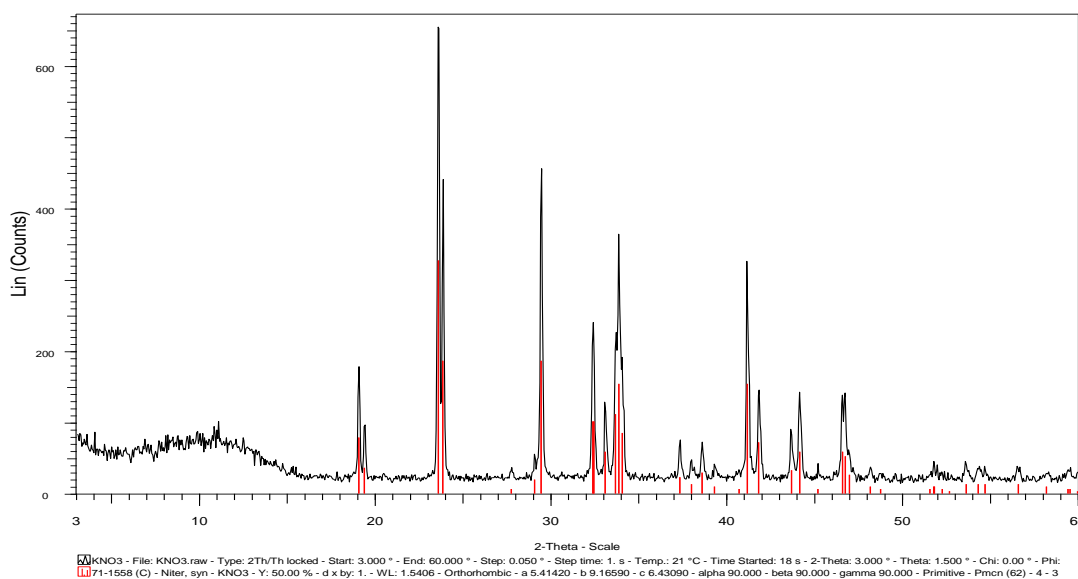


Figura 40. Difractograma del nitrato potásico empleado.

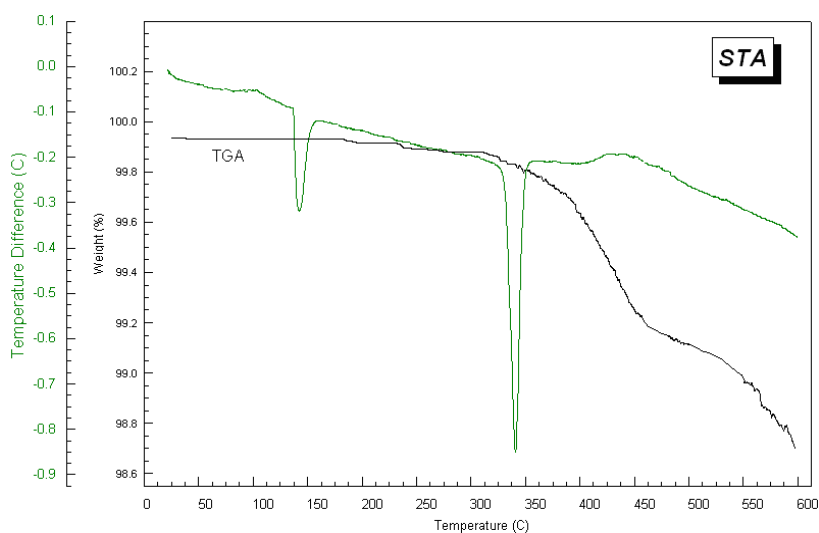


Figura 41. ATD-TG del nitrato potásico usado empleado.

Se puede comprobar que el difractograma se corresponde con nitrato potásico puro, no hay presencia de trazas de otros elementos visibles en él. En cuanto al ATD-TG, se corresponde con el de la bibliografía <sup>[68]</sup>, y se observa que a temperaturas inferiores a 500 °C la descomposición del nitrato potásico en K<sub>2</sub>O y NO<sub>x</sub> es despreciable y se puede considerar estable.

Para corroborar los análisis anteriores se realizaron ensayos de fusión a diferentes temperaturas en un horno ascensor con controlador Eurotherm 2416. Se parte de reactivo puro seco y se somete a sucesivas etapas de calentamiento, permanencia a la temperatura de interés y enfriamiento. La velocidad de calentamiento y enfriamiento fijada es de 5 °C/min. El crisol de trabajo es de acero inoxidable. Los resultados se muestran en la Tabla 9. La humedad de los reactivos de partida es del 0,38%.

Pérdidas (%) en base seca					
Tiempo (h)	400 °C	430 °C	460 °C	490 °C	510 °C
1	0,20	0,20	0,22	0,26	0,28
2	0,20	0,20	0,22	0,28	0,32
4	0,20	0,20	0,22	0,32	0,40
6	0,20	0,20	0,22	0,36	0,48

Tabla 9. Pérdidas de peso por descomposición del KNO<sub>3</sub> al ser sometido a diferentes temperaturas durante un período de tiempo.

Como se puede comprobar, no se presenta ningún problema con la descomposición del nitrato potásico a temperaturas inferiores a 500 °C, que son el objetivo en este trabajo. Por lo tanto, se considera un buen reactivo para el trabajo seguro a temperaturas inferiores a 500 °C.

## 1.2. VIDRIO 1

Se han realizado experimentos de templado químico por intercambio de iones de potasio procedentes de un baño de nitrato potásico fundido por iones de sodio de la superficie del vidrio a distintas temperaturas fijas de templado y a diferentes tiempos de tratamiento. Como ya se ha explicado en el apartado 3. *Materiales y métodos*, el proceso se ha llevado a cabo en una sola etapa que consta de varios pasos. Se escoge el vidrio de uso común en la industria, un vidrio *float* de resistencia media-baja.

Siguiendo los pasos de la bibliografía, se estudia el templado químico entre 400 °C y 480 °C, así como su comportamiento con tiempos de tratamiento de entre 1 y 24 horas.

### 1.2.1. Análisis químico

A continuación, en la Tabla 10 se muestra el análisis químico del vidrio mediante ICP-OES.

Componente	% peso
SiO <sub>2</sub>	69,90
Na <sub>2</sub> O	13,96
CaO	10,36
MgO	4,46
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,89
K <sub>2</sub> O	0,29
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,08
TiO <sub>2</sub>	0,06
Total	100,00

Tabla 10. Composición del vidrio 1 analizada mediante ICP-OES.

Se puede comprobar que se trata de un vidrio *float* sódico-cálcico de composición habitual, usado por empresas vidrieras en muebles, arquitectura, para fabricar laminados...

Se ajusta a las características de composición con las que se desean llevar a cabo los experimentos.

### 1.2.2. Propiedades mecánicas

Dentro de las propiedades mecánicas se estudia la resistencia a flexión, la microdureza Knoop y el módulo de Young.

### 1.2.2.1. Resistencia a flexión

A continuación se presenta en las tablas 11 y 12 el resultado medio de resistencia a flexión a tres puntos para cada ensayo de templado químico del vidrio 1 realizado, así como su desviación estándar<sup>2</sup>.

Muestra	Resistencia (MPa)	Desviación estándar
Vidrio 1 sin tratar	60	4

Tabla 11. Resultados medios de resistencia a flexión para muestras del vidrio 1 sin tratar.

El resultado está dentro del rango de este tipo de vidrios, que tiene una gran oscilación, entre 40 y 100 MPa. El valor se encuentra en medio y se considera bueno para el estudio de tratamientos de intercambio iónico. Se comenzó por hacer ensayos entre 400 °C y 480 °C con tiempos de tratamiento entre 1 y 24 horas.

Resistencia a flexión (MPa)					
Tratamiento (h)	400 °C	420 °C	440 °C	460 °C	480 °C
1	140 ± 6	169 ± 7	174 ± 8	163 ± 9	150 ± 5
2	164 ± 10	190 ± 10	196 ± 10	183 ± 8	165 ± 4
4	185 ± 13	226 ± 11	211 ± 8	194 ± 7	132 ± 5
6	205 ± 7	243 ± 9	220 ± 8	205 ± 8	126 ± 6
8	215 ± 7	257 ± 10	226 ± 8	216 ± 7	120 ± 5
12	240 ± 7	267 ± 9	231 ± 9	161 ± 5	107 ± 5
16	258 ± 7	273 ± 6	233 ± 8	156 ± 5	102 ± 5
24	268 ± 8	259 ± 11	205 ± 9	148 ± 6	93 ± 5

Tabla 12. Resultados medios de resistencia a flexión a tres puntos para muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico entre 400 °C y 480 °C durante tiempos de tratamiento entre 1 y 24 horas. Se indica también la desviación estándar.

Se procede ahora a la representación gráfica de los resultados expuestos en la Tabla 12 en las figuras 42 a 46.

<sup>2</sup> La totalidad de las medidas realizadas puede observarse en el Apéndice.

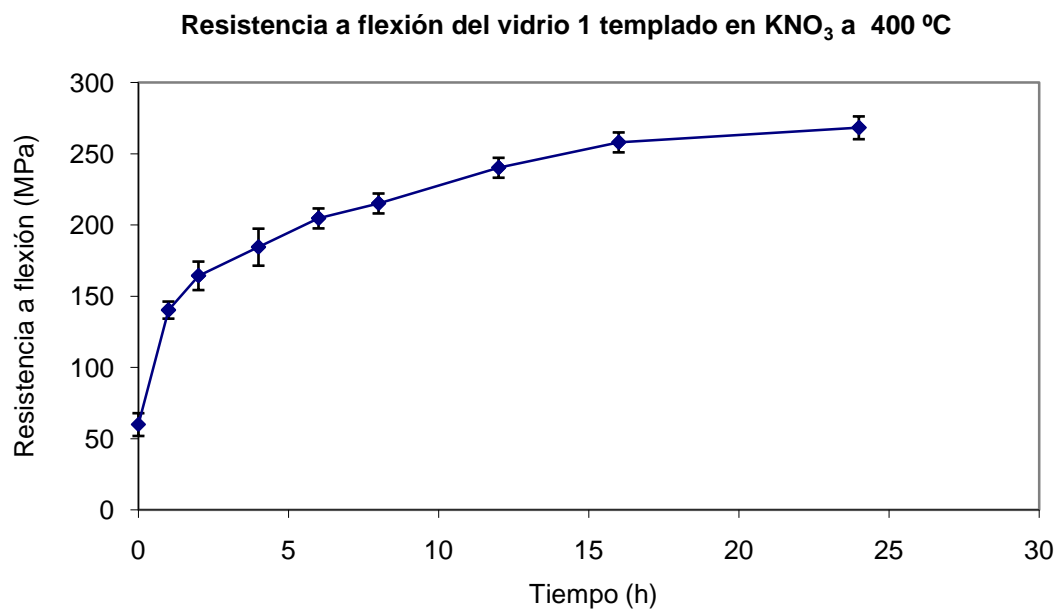


Figura 42. Gráfica que representa los resultados medios de resistencia a flexión (MPa) y las barras de error correspondientes a la desviación estándar para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  a 400 °C durante un tiempo entre 1 y 24 horas.

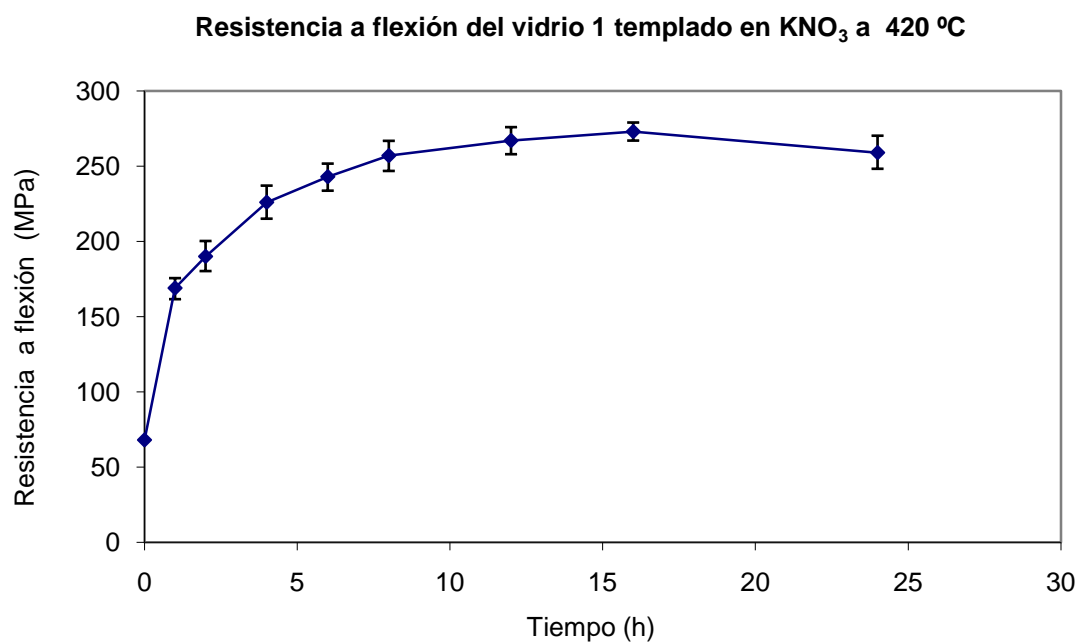


Figura 43. Gráfica que representa los resultados medios de resistencia a flexión (MPa) y las barras de error correspondientes a la desviación estándar para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  a 420 °C durante un tiempo entre 1 y 24 horas.

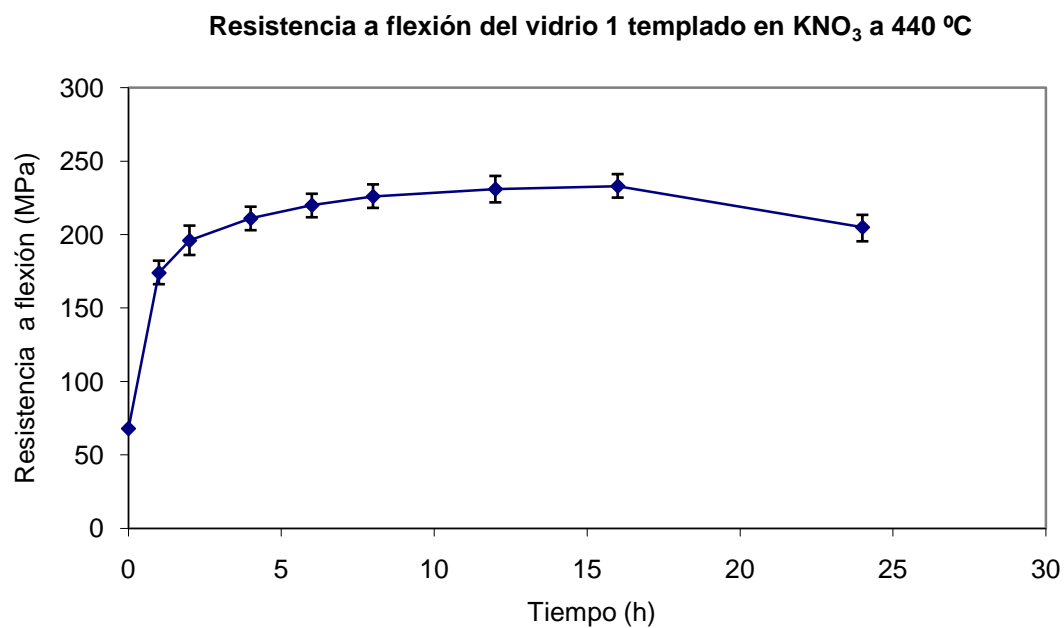


Figura 44. Gráfica que representa los resultados medios de resistencia a flexión (MPa) y las barras de error correspondientes a la desviación estándar para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  a 440 °C durante un tiempo entre 1 y 24 horas.

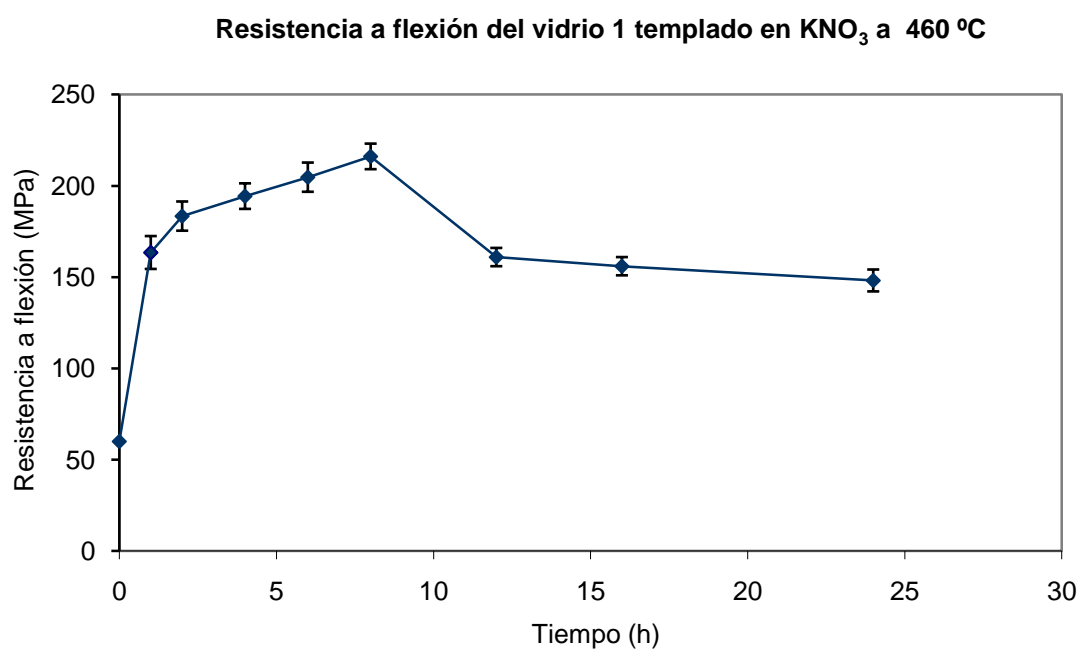


Figura 45. Gráfica que representa los resultados medios de resistencia a flexión (MPa) y las barras de error correspondientes a la desviación estándar para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  a 460 °C durante un tiempo entre 1 y 24 horas.

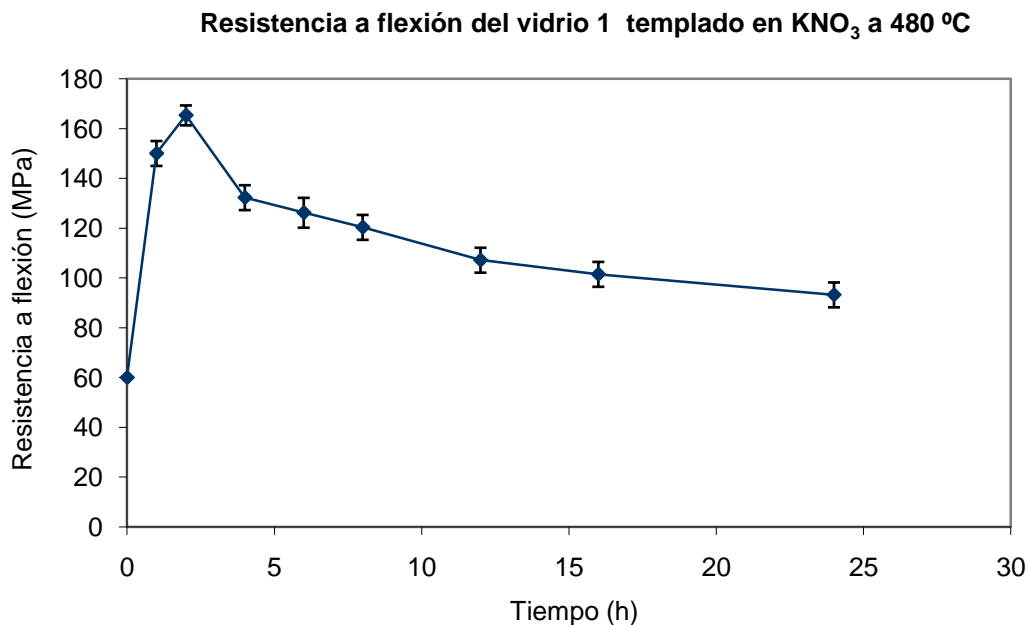


Figura 46. Gráfica que representa los resultados medios de resistencia a flexión (MPa) y las barras de error correspondientes a la desviación estándar para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  a 480 °C durante un tiempo entre 1 y 24 horas.

Al observar los resultados obtenidos se comprueba que para temperaturas superiores a 480 °C la mejora es escasa y se produce en un período de tiempo de tratamiento breve, por lo que se decide efectuar experimentos a temperaturas inferiores a 400 °C y con tiempos más prolongados. Se tratan, entonces, muestras de vidrio en nitrato potásico a 360 °C y 380 °C durante tiempos largos (entre 6 y 72 horas). Los resultados se recogen en la Tabla 13 y se representan gráficamente en las figuras 47 y 48.

Resistencia a flexión (MPa)		
Tratamiento (h)	360 °C	380 °C
6	163 ± 10	181 ± 12
14	196 ± 11	215 ± 9
24	215 ± 10	247 ± 12
48	244 ± 12	285 ± 13
72	280 ± 13	294 ± 13

Tabla 13. Resultados medios de resistencia a flexión a tres puntos para muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  a 360 °C y 380 °C durante tiempos de tratamiento entre 6 y 72 horas. Se indica también la desviación estándar.

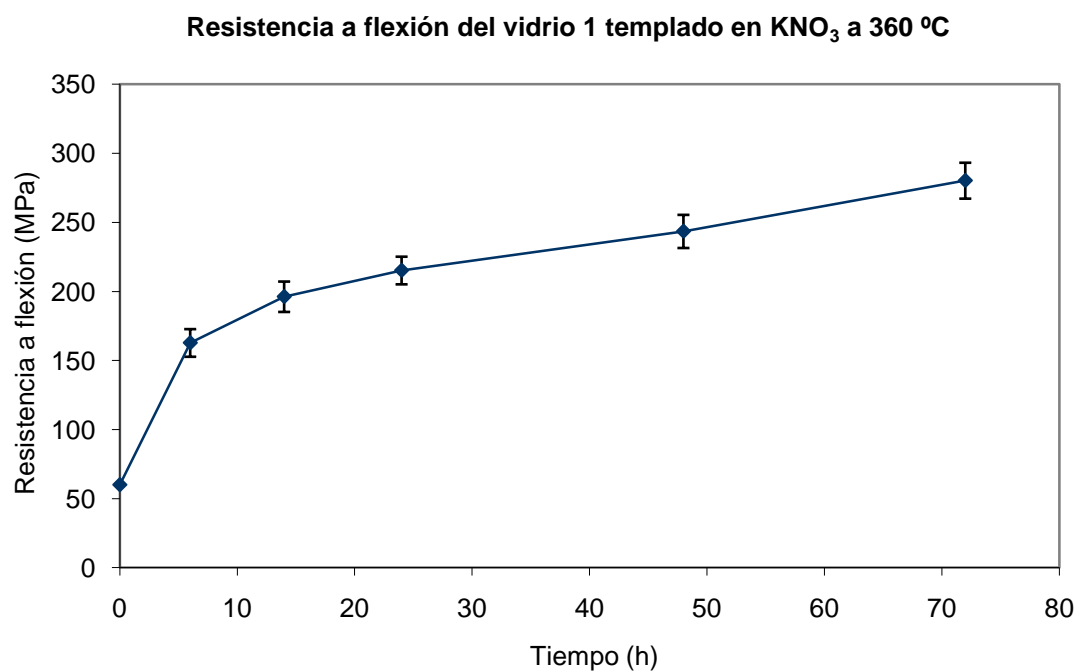


Figura 47. Gráfica que representa los resultados medios de resistencia a flexión (MPa) y barras de error correspondientes a la desviación estándar para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  a 360 °C durante un tiempo entre 6 y 72 horas.

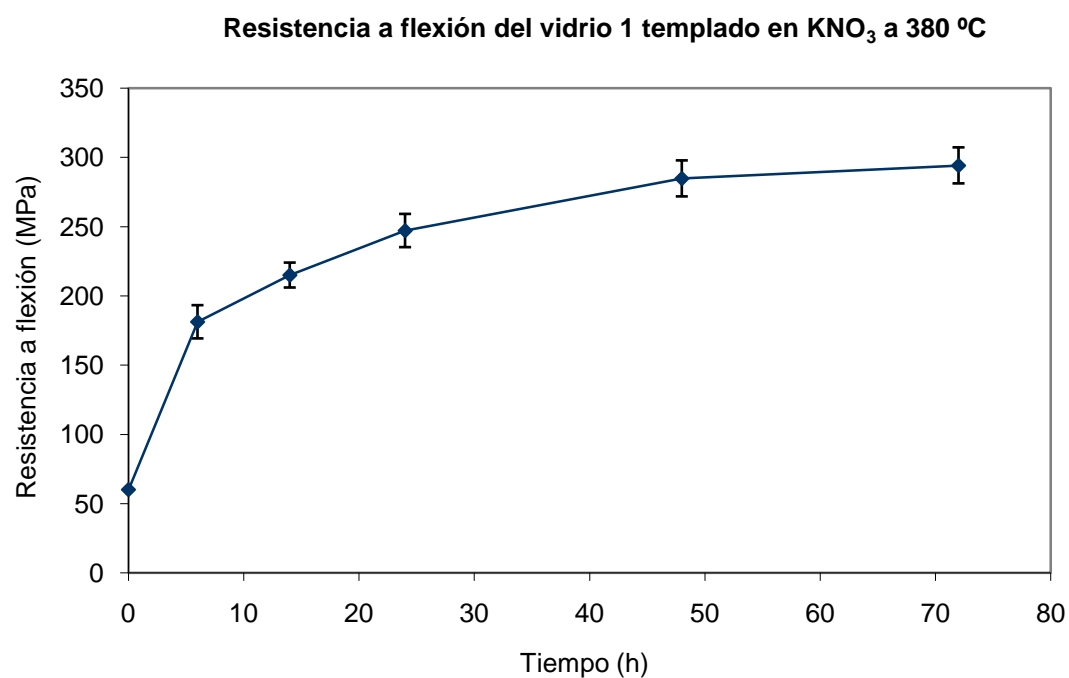


Figura 48. Gráfica que representa los resultados medios de resistencia a flexión (MPa) y barras de error correspondientes a la desviación estándar para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico tratadas en  $\text{KNO}_3$  a 380 °C durante un tiempo entre 6 y 72 horas.



### 1.2.2.2. Microdureza Knoop

En las tablas 14 y 15 figura el resultado medio de la microdureza Knoop para las muestras del vidrio 1 sometidas a un templado químico realizado por intercambio iónico en nitrato potásico fundido, así como la desviación estándar de los experimentos. Para cada muestra de vidrio se han realizado 15 indentaciones, de las cuales se presenta el valor medio<sup>3</sup>.

Muestra	Microdureza Knoop	Desviación estándar
Vidrio 1 sin tratar	481	5

Tabla 14. Resultados medios de microdureza Knoop para muestras del vidrio 1 sin tratar.

El valor entra dentro de lo normal para este tipo de vidrios.

Se presentan a continuación los valores medios para los ensayos realizados con el vidrio 1 en nitrato potásico fundido a temperaturas entre 400 °C y 480 °C con tiempos de tratamiento de 1 a 24 horas (Tabla 15).

Microdureza Knoop					
Tratamiento (h)	400 °C	420 °C	440 °C	460 °C	480 °C
1	504 ± 3	509 ± 3	499 ± 2	496 ± 4	490 ± 3
2	510 ± 3	514 ± 5	505 ± 3	494 ± 3	487 ± 2
4	518 ± 3	518 ± 3	500 ± 4	486 ± 3	479 ± 3
6	522 ± 4	514 ± 5	490 ± 4	485 ± 3	472 ± 3
8	526 ± 2	504 ± 3	488 ± 4	483 ± 3	466 ± 3
12	528 ± 3	492 ± 4	488 ± 4	482 ± 2	464 ± 3
16	526 ± 3	486 ± 5	485 ± 3	481 ± 2	462 ± 2
24	526 ± 5	483 ± 3	481 ± 3	479 ± 3	460 ± 2

Tabla 15. Resultados medios de microdureza Knoop para muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en KNO<sub>3</sub> a distintas temperaturas entre 400 °C y 480 °C durante tiempos de tratamiento entre 1 y 24 horas. Se indica también la desviación estándar.

<sup>3</sup> La totalidad de las medidas realizadas puede observarse en el Apéndice.

A continuación se muestran las gráficas que representan la variación de la microdureza Knoop en función del tiempo de tratamiento y la temperatura de trabajo, según los datos de la Tabla 15, en la serie de figuras 49 a 53. Se incluyen las barras de error correspondientes a la desviación estándar.

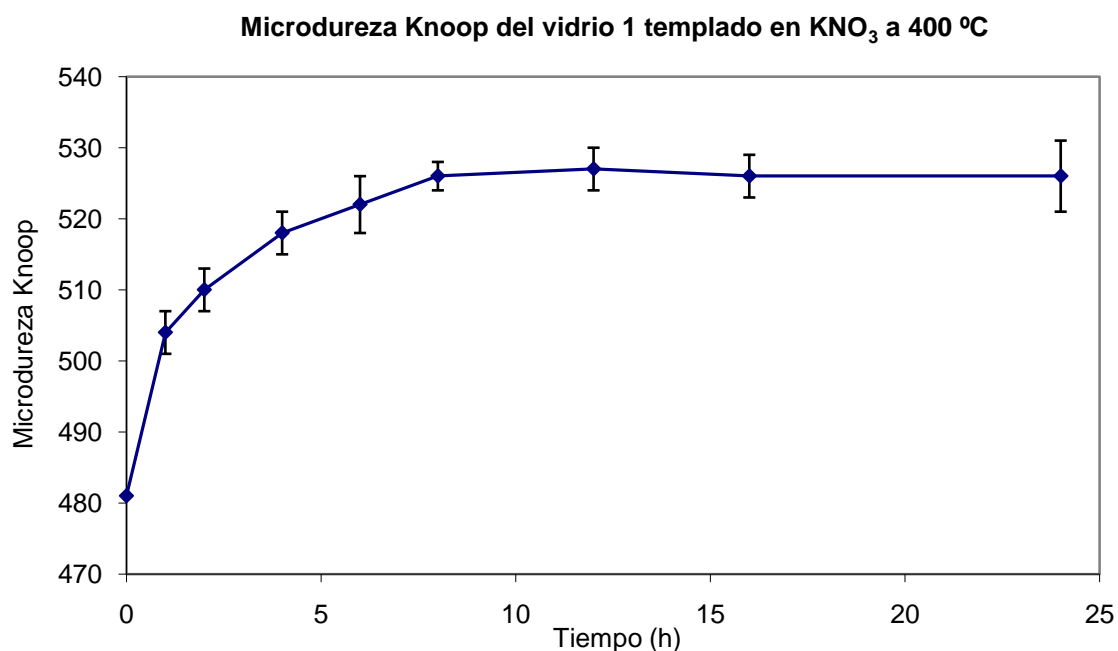


Figura 49. Gráfica que representa la media de microdureza Knoop y la desviación estándar para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  a 400 °C durante un tiempo entre 1 y 24 horas.

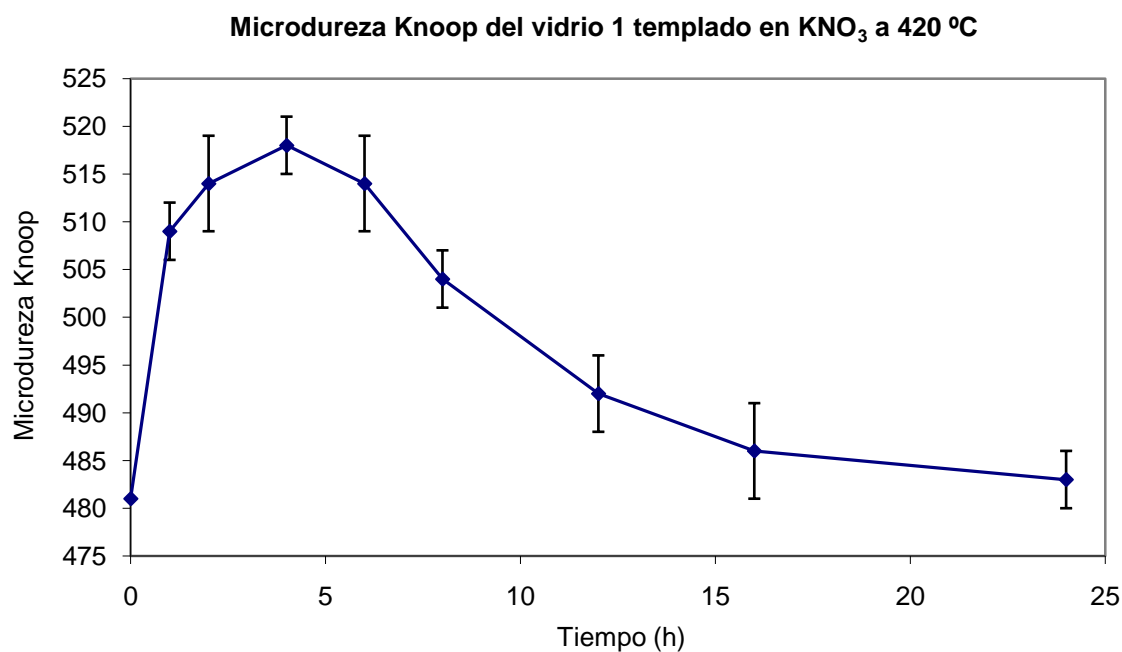


Figura 50. Gráfica que representa la media de microdureza Knoop y la desviación estándar para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  a 420 °C durante un tiempo entre 1 y 24 horas.

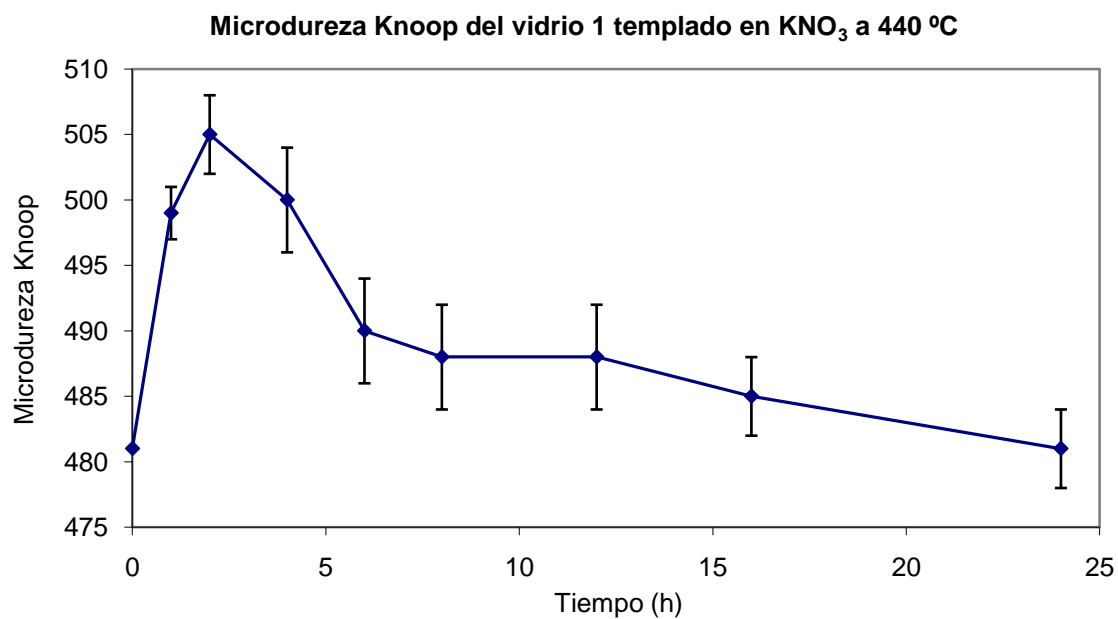


Figura 51. Gráfica que representa la media de microdureza Knoop y la desviación estándar para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  a 440 °C durante un tiempo entre 1 y 24 horas.

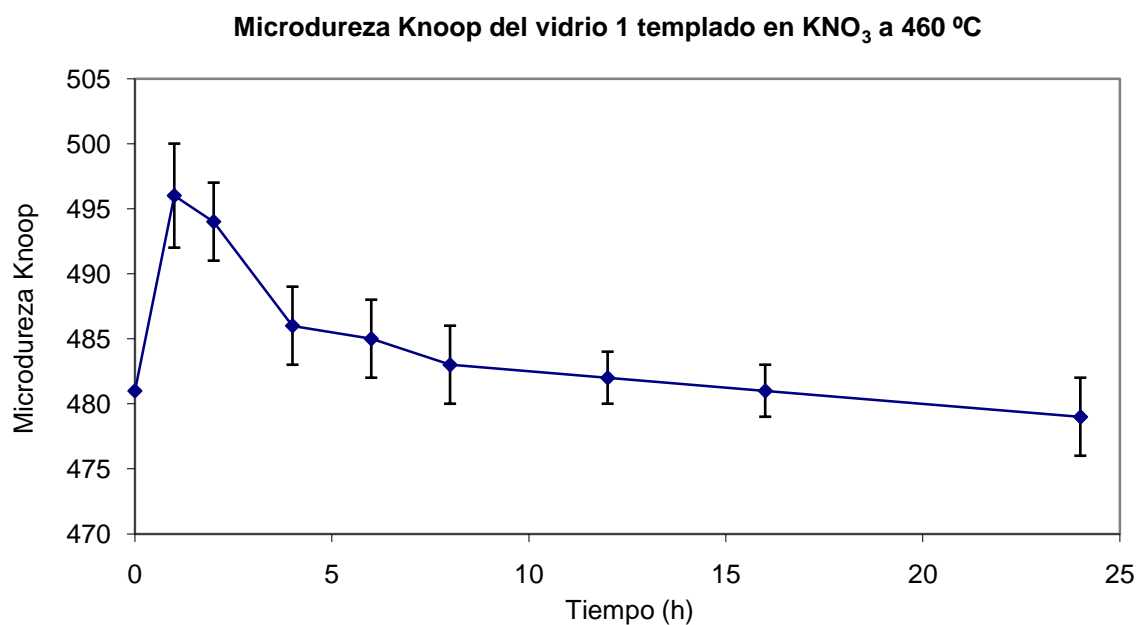


Figura 52. Gráfica que representa la media de microdureza Knoop y la desviación estándar para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  a 460 °C durante un tiempo entre 1 y 24 horas.

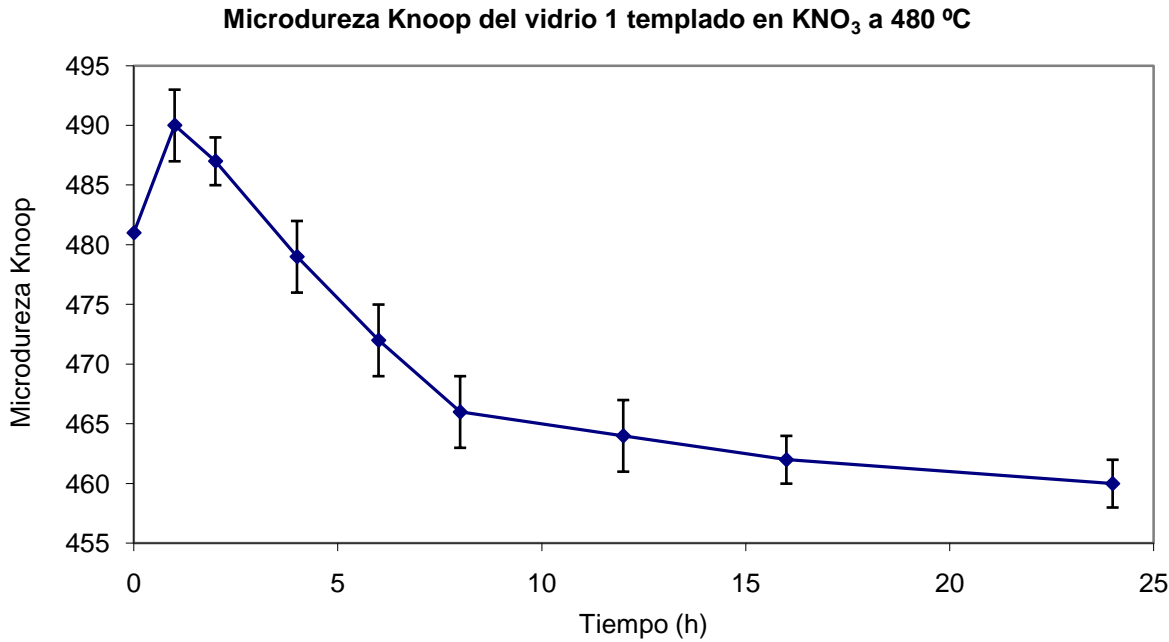


Figura 53 Gráfica que representa la media de microdureza Knoop y la desviación estándar para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en KNO<sub>3</sub> a 480 °C durante un tiempo entre 1 y 24 horas.

En la Tabla 16 se presentan los resultados para los ensayos de templado químico de muestras del vidrio 1 a baja temperatura (360 °C y 380 °C) y largos tiempos de tratamiento (6-72 horas). Su representación gráfica aparece en las figuras 54 y 55.

Microdureza Knoop		
Tratamiento (h)	360 °C	380 °C
6	510	514
14	518	521
24	528	532
48	534	539
72	517	520

Tabla 16. Resultados medios de microdureza Knoop para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en KNO<sub>3</sub> a 360 °C y 380 °C durante tiempos de tratamiento entre 6 y 72 horas.

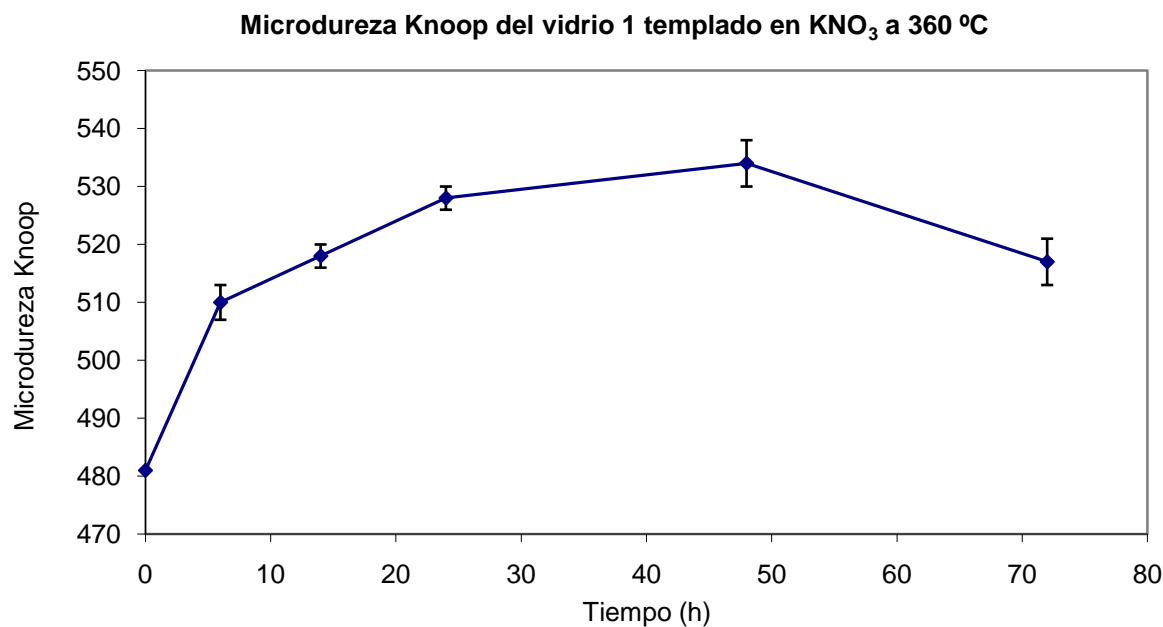


Figura 54. Gráfica que representa la media de microdureza Knoop y la desviación estándar para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  a 360 °C durante un tiempo entre 6 y 72 horas.

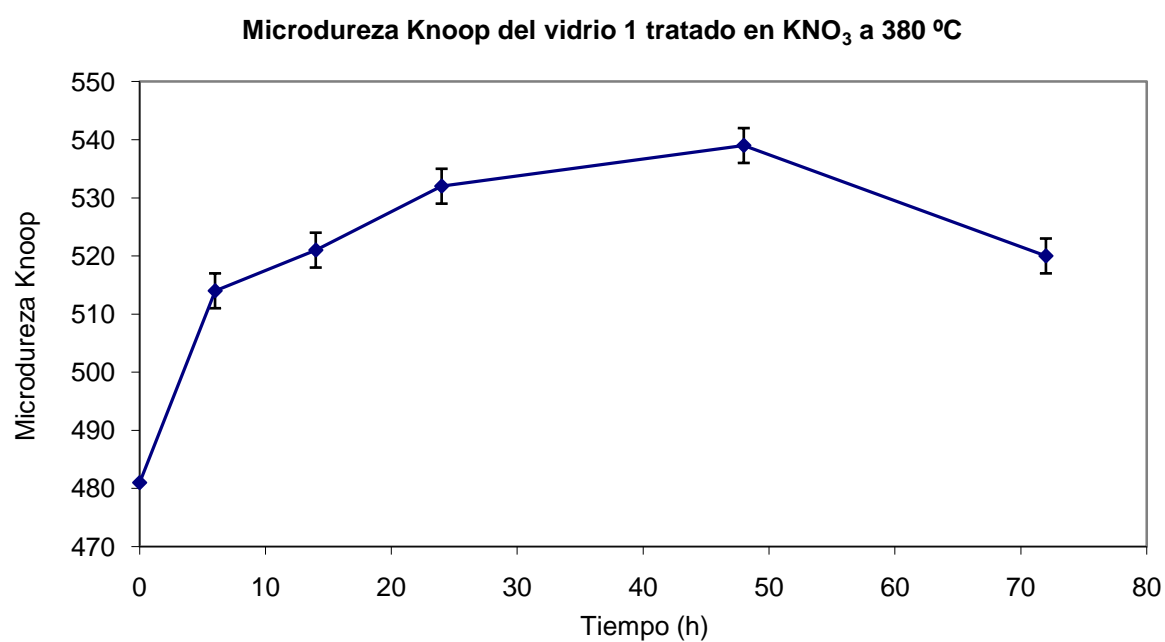


Figura 55. Gráfica que representa la media de microdureza Knoop y la desviación estándar para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  a 380 °C durante un tiempo entre 6 y 72 horas.

### 1.2.2.3. Módulo de Young

Se procede ahora a presentar en las tablas 17 y 18 los resultados obtenidos al medir el módulo de Young de las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en nitrato potásico, mediante la técnica descrita en el apartado 3. *Materiales y métodos*. Se muestran, en primer lugar, los datos correspondientes a los ensayos de templado químico a temperaturas de 400 °C a 480 °C; y, en segundo lugar, los datos que corresponden a los ensayos de templado químico a menor temperatura y mayor tiempo de tratamiento (360 °C-380 °C).

Muestra	Módulo de Young (GPa)
Vidrio 1 sin tratar	72,11

Tabla 17. Resultados medios del módulo de Young para muestras del vidrio 1 sin tratar.

Módulo de Young (GPa)					
Tratamiento (h)	400 °C	420 °C	440 °C	460 °C	480 °C
1	72,94	73,25	73,22	73,21	73,04
2	73,17	73,90	73,93	73,59	73,51
4	73,72	74,43	74,20	74,00	73,10
6	74,07	74,99	74,31	74,18	72,70
8	74,42	75,25	74,51	74,34	72,59
12	74,99	75,40	74,57	74,22	72,50
16	75,22	75,57	74,60	73,67	72,44
24	75,69	75,54	74,57	73,21	72,22

Tabla 18. Resultados medios del módulo de Young (GPa) para muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico a temperaturas entre 400 °C y 480 °C durante tiempos de tratamiento entre 1 y 24 horas.

En la Figura 56 aparece la representación gráfica correspondiente a los datos experimentales para el intervalo de temperaturas 400 °C-480 °C y tiempos de tratamiento de 1 a 24 horas.

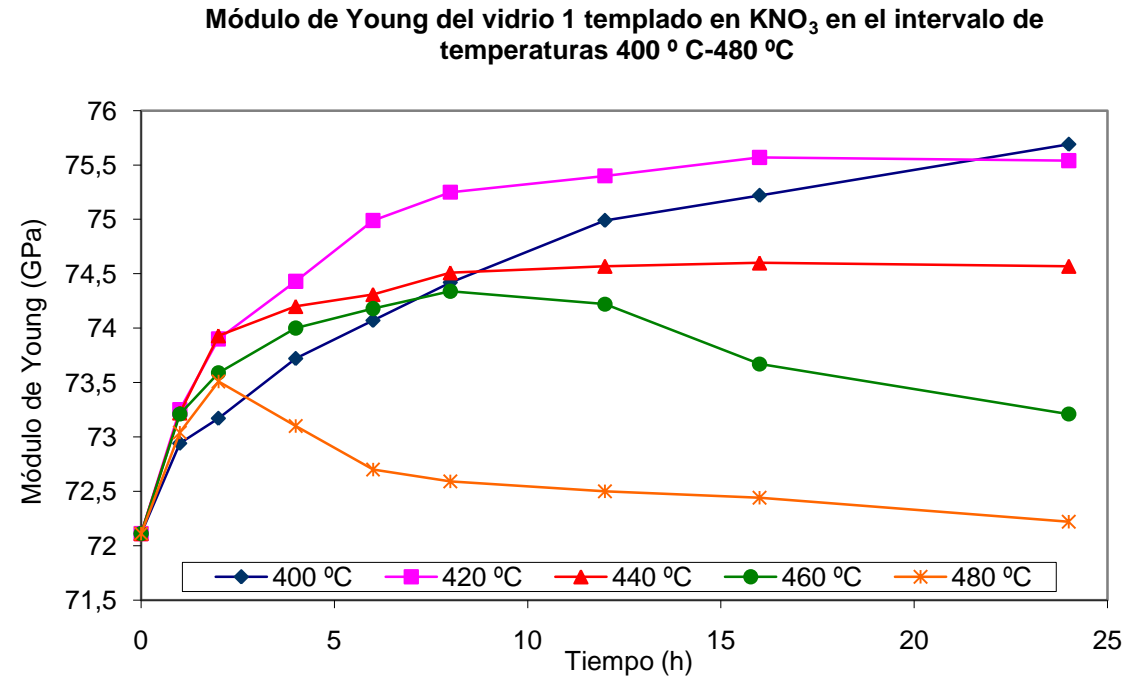


Figura 56. Gráfica que representa los valores del módulo de Young para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en KNO<sub>3</sub> a temperaturas entre 400 °C y 480 °C durante tiempos de tratamiento comprendidos entre 1 y 24 horas.

En la Tabla 19 se recogen los resultados del módulo de Young para los ensayos de templado químico a baja temperatura (360 °C y 380 °C) y largos tiempos de tratamiento (6-72 horas).

Módulo de Young (GPa)		
Tratamiento (h)	360 °C	380 °C
6	73,54	73,94
14	74,28	74,52
24	74,50	75,18
48	75,00	76,46
72	75,52	76,57

Tabla 19. Resultados medios del Módulo de Young (GPa) para muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico a temperaturas de 360 °C y 380 °C durante tiempos de tratamiento entre 6 y 72 horas.

Se representan conjuntamente en la Figura 57.

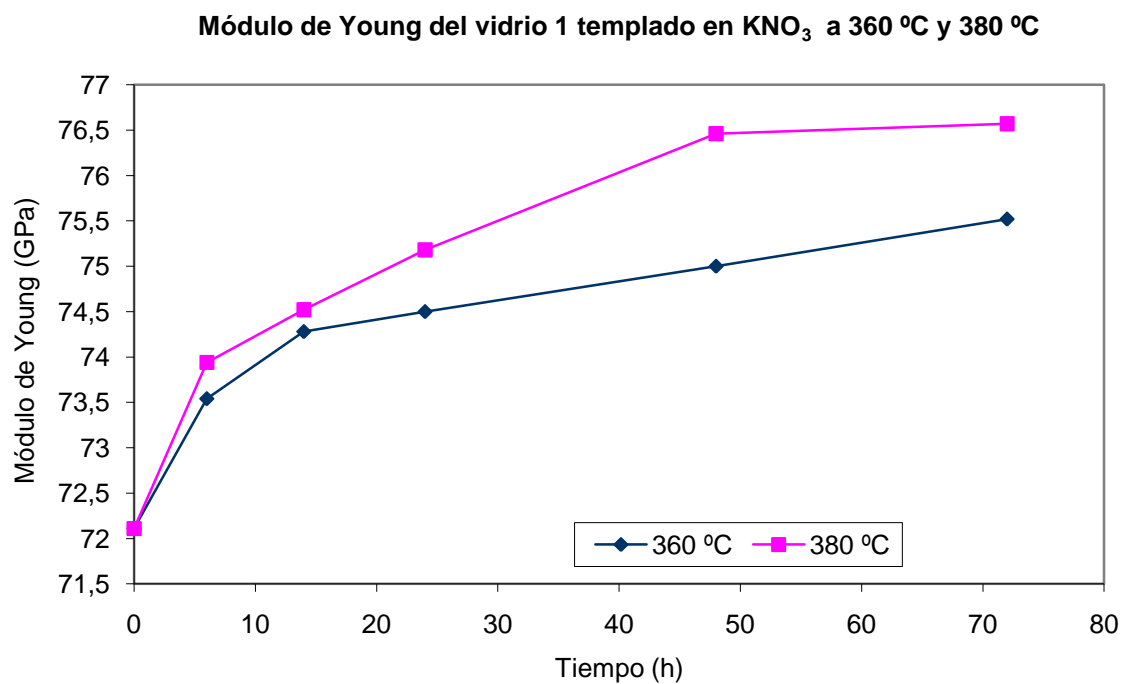


Figura 57. Gráfica que representa los valores del módulo de Young para muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico a 360 °C y 380 °C durante tiempos de tratamiento comprendidos entre 6 y 72 horas.



### 1.2.3. Penetración iónica

En las tablas 20 y 21 se presentan los resultados obtenidos al medir la penetración iónica a las muestras del vidrio 1 sometidas a un templado químico por intercambio iónico en nitrato potásico fundido, mediante la técnica descrita en el apartado 3. *Materiales y métodos*. Se muestran, en primer lugar, los datos correspondientes a los ensayos de templado químico en nitrato potásico realizados a temperaturas de 400 °C a 480 °C; y, en segundo lugar, los datos que corresponden a los ensayos a menor temperatura y mayor tiempo de tratamiento (360 °C–380 °C). Las medidas de penetración se han efectuado sobre los perfiles obtenidos por microsonda de energía dispersiva acoplada a un microscopio electrónico de barrido. El error cometido es de  $\pm 0,5 \mu\text{m}$  para cada medida.

Penetración iónica ( $\mu\text{m}$ )					
Tratamiento (h)	400 °C	420 °C	440 °C	460 °C	480 °C
1	7	10	15	18	28
2	11	13	20	24	34
4	14	17	26	38	50
6	17	20	34	44	68
8	20	26	39	50	81
12	25	30	47	58	95
16	30	36	56	70	114
24	35	44	68	84	140

Tabla 20. Resultados de la penetración iónica en  $\mu\text{m}$  para muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico a temperaturas entre 400 °C y 480 °C durante tiempos de tratamiento entre 1 y 24 horas. El error cometido es de  $\pm 0,5 \mu\text{m}$  para cada medida.

A continuación se representan los resultados gráficamente en la Figura 58.

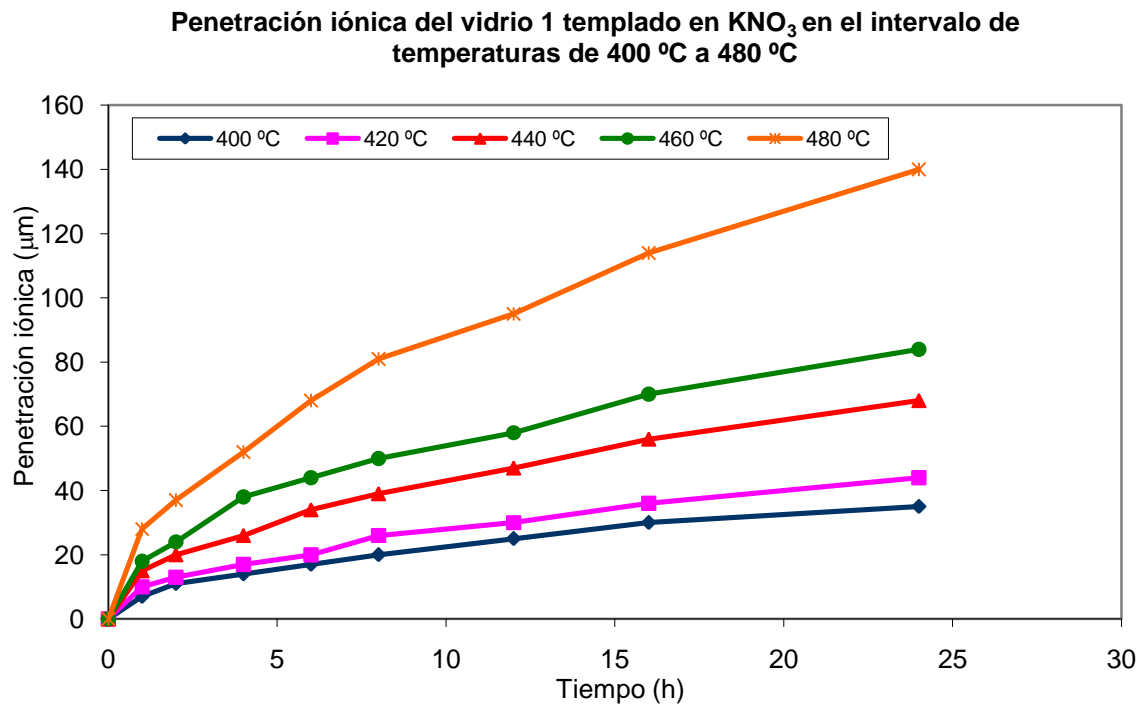


Figura 58. Gráfica que representa los valores de la penetración iónica en  $\mu\text{m}$  para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en KNO<sub>3</sub> a temperaturas entre 400 °C y 480 °C durante tiempos de tratamiento comprendidos entre 1 y 24 horas.

Para tratamientos largos a bajas temperaturas:

Penetración iónica ( $\mu\text{m}$ )		
Tratamiento (h)	360 °C	380 °C
6	8	11
14	11	16
24	16	22
48	22	30
72	28	40

Tabla 21. Resultados de la penetración iónica en  $\mu\text{m}$  para muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico a 360 °C y 380 °C durante tiempos de tratamiento entre 6 y 72 horas. El error cometido es de  $\pm 0,5 \mu\text{m}$  para cada medida.

Se representan conjuntamente en la Figura 59.

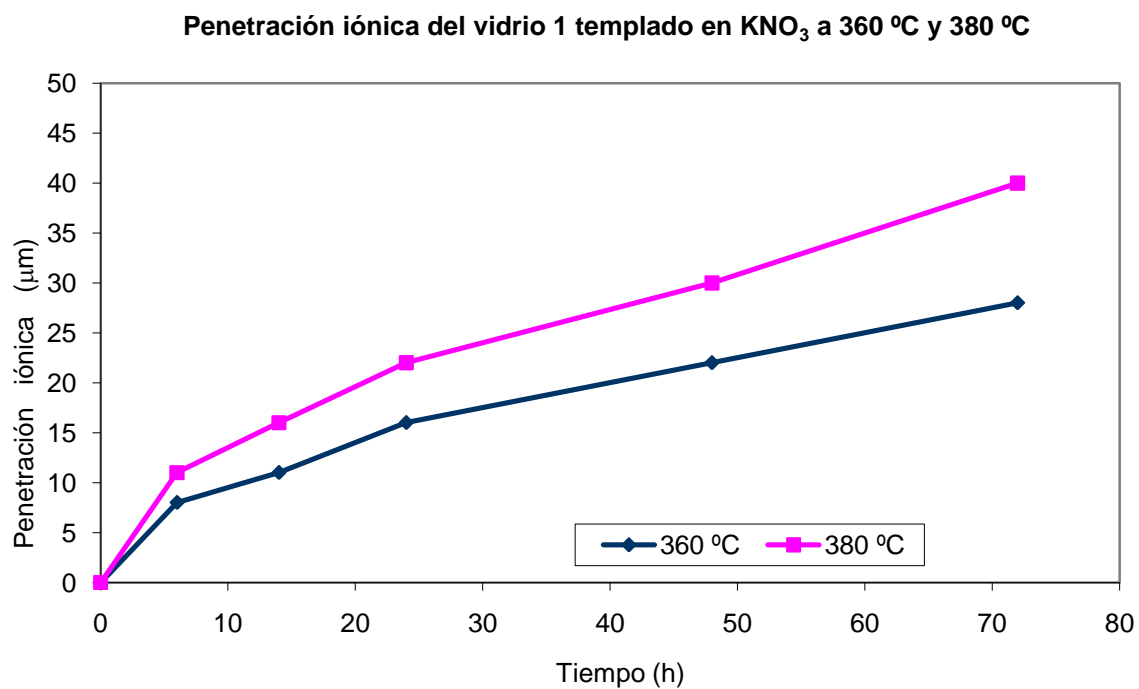


Figura 59. Gráfica que representa los valores de la penetración iónica en  $\mu\text{m}$  para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico a 360 °C y 380 °C durante tiempos de tratamiento entre 6 y 72 horas.

### 1.2.4. Capa a compresión

En las tablas 22 y 23 se presentan los resultados obtenidos al medir el espesor de la capa sometida a compresión mediante la técnica descrita en el apartado 3. *Materiales y métodos*, que se induce en la superficie de las muestras del vidrio 1 tratadas mediante un proceso de intercambio iónico en nitrato potásico. En primer lugar, los datos correspondientes a los ensayos de 400 °C a 480 °C y, en segundo lugar, los datos que corresponden a los ensayos a menor temperatura y mayor tiempo de tratamiento (360 °C-380 °C). Las medidas se han realizado mediante análisis de imagen sobre fotografías provistas de escala, obtenidas mediante el microscopio de luz polarizada dotado de cámara, empleando el software “Image J”<sup>4</sup>.

Espesor de la capa sometida a compresión (μm)					
Tratamiento (h)	400 °C	420 °C	440 °C	460 °C	480 °C
1	8 ± 1	11 ± 1	15 ± 1	19 ± 1	28 ± 1
2	11 ± 1	14 ± 1	23 ± 1	29 ± 2	37 ± 1
4	14 ± 1	18 ± 1	28 ± 1	36 ± 1	53 ± 2
6	19 ± 1	22 ± 2	35 ± 1	46 ± 1	68 ± 1
8	22 ± 1	27 ± 1	40 ± 1	52 ± 1	80 ± 2
12	26 ± 2	31 ± 1	48 ± 1	60 ± 2	97 ± 1
16	31 ± 1	36 ± 1	57 ± 2	72 ± 2	113 ± 2
24	37 ± 1	46 ± 1	66 ± 1	85 ± 2	137 ± 2

Tabla 22. Resultados medios del espesor de la capa a compresión en μm para muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico a temperaturas entre 400 °C y 480 °C durante tiempos de tratamiento entre 1 y 24 horas. Se indica también la desviación estándar.

A continuación se representan los resultados gráficamente en la Figura 60.

<sup>4</sup> La totalidad de las medidas realizadas puede observarse en el Apéndice.

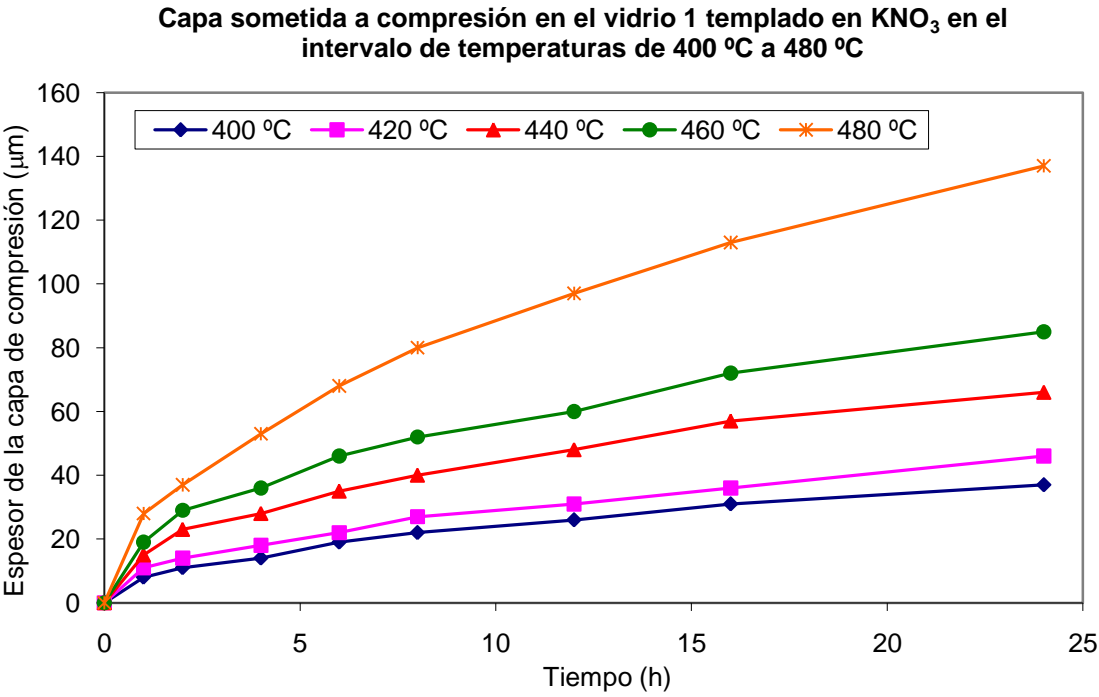


Figura 60. Gráfica que representa los valores del espesor de la capa a compresión en µm para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en KNO<sub>3</sub> a temperaturas entre 400 °C y 480 °C durante tiempos de tratamiento comprendidos entre 1 y 24 horas.

Para tratamientos largos a bajas temperaturas:

Espesor de la capa sometida a compresión (µm)		
Tratamiento (h)	360 °C	380 °C
6	8 ± 1	12 ± 1
14	12 ± 1	18 ± 1
24	16 ± 1	23 ± 1
48	24 ± 2	32 ± 1
72	30 ± 1	41 ± 1

Tabla 23. Resultados medios del espesor de la capa a compresión en µm para muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico a temperaturas de 360 °C y 380 °C durante tiempos de tratamiento entre 6 y 72 horas. Se indica también la desviación estándar.

Se representan conjuntamente los datos en la Figura 61.

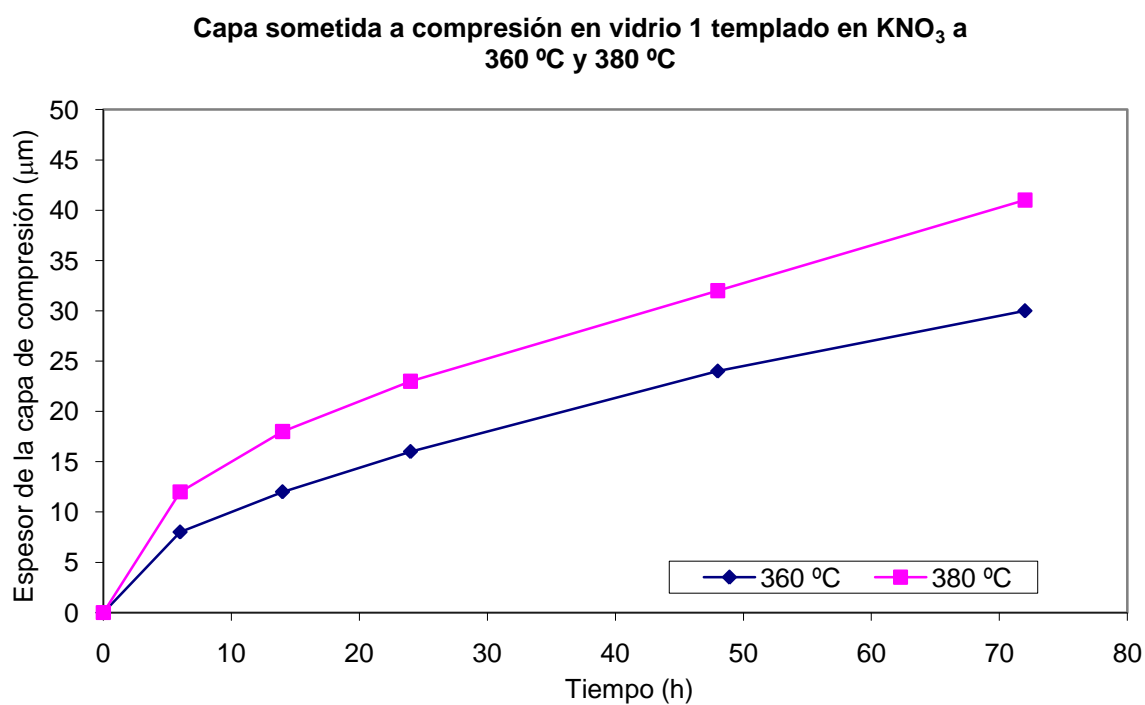


Figura 61. Gráfica que representa los valores de la capa de compresión en  $\mu\text{m}$  para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico a 360 °C y 380 °C durante tiempos de tratamiento entre 6 y 72 horas.

### 1.3. VIDRIO 2

Se estudia ahora otro vidrio que se encuentra en el rango superior de resistencia mecánica, para analizar su comportamiento al ser templado por intercambio iónico en nitrato potásico y comparar los resultados con los obtenidos al templar químicamente el vidrio 1, que es el de uso más habitual. Para ello se elige un vidrio *float* de calidad platear, es decir, el que se suele usar en la industria del diseño y el mueble para la fabricación de espejos.

#### 1.3.1. Análisis químico

A continuación, en la Tabla 24 se muestra el análisis químico del vidrio mediante ICP-OES.

Componente	% peso
SiO <sub>2</sub>	70,37
Na <sub>2</sub> O	13,31
CaO	10,77
MgO	4,11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,00
K <sub>2</sub> O	0,31
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07
TiO <sub>2</sub>	0,06
Total	100,00

Tabla 24. Composición del vidrio 2 analizada mediante ICP-OES.

La diferencia de composición con el anterior no es muy significativa, se trata de vidrios de composición similar; sí cabe resaltar el aumento de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y una pequeña disminución de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> así como de MgO. Estas pequeñas variaciones, junto con el tratamiento o historia térmica del vidrio, son la causa de que puedan mostrar un comportamiento diverso, por eso se decide ensayar en primer lugar la resistencia para comprobar si hay o no una diferencia significativa.

### 1.3.2. Propiedades mecánicas

Dentro de las propiedades mecánicas se estudian la resistencia a flexión, la microdureza Knoop y el módulo de Young.

#### 1.3.2.1. Resistencia a flexión

Se presentan a continuación en las tablas 25 y 26 los resultados medios de resistencia a flexión a tres puntos para cada ensayo de templado químico realizado a muestras del vidrio 2, así como su desviación estándar<sup>5</sup>.

Muestra	Resistencia (MPa)	Desviación estándar
Vidrio 2 sin tratar	91	6

Tabla 25. Resultados medios de resistencia a flexión para muestras del vidrio 2 sin tratar.

El resultado está dentro del amplio rango de este tipo entre 40 y 100 MPa. El valor se encuentra en la zona alta del rango, por lo que se considera bueno para el estudio de tratamientos de intercambio iónico y su comparación con el vidrio 1.

A diferencia del vidrio 1, se realizan ensayos a largos tiempos de tratamiento que se interrumpen cuando la tendencia de las curvas es claramente descendente.

Los resultados se representan gráficamente en las figuras 62 a 68.

<sup>5</sup> La totalidad de las medidas realizadas puede observarse en el Apéndice.



Resistencia a flexión (MPa)							
Tratamiento (h)	360 °C	380 °C	400 °C	420 °C	440 °C	460 °C	480 °C
0,5	-	-	-	-	-	198 ± 8	227 ± 9
1	171 ± 11	189 ± 9	227 ± 10	217 ± 10	218 ± 7	217 ± 8	197 ± 9
2	-	-	-	-	-	233 ± 7	-
3	240 ± 12	254 ± 6	263 ± 12	269 ± 8	233 ± 9	218 ± 7	125 ± 8
6	282 ± 8	293 ± 11	300 ± 13	303 ± 9	266 ± 9	175 ± 8	111 ± 7
12	333 ± 8	348 ± 8	351 ± 10	296 ± 10	202 ± 7	147 ± 7	93 ± 5
24	348 ± 6	358 ± 6	343 ± 12	285 ± 9	177 ± 8	-	-
48	355 ± 7	364 ± 7	330 ± 11	258 ± 8	-	-	-
72	375 ± 7	360 ± 7	306 ± 8	225 ± 8	-	-	-

Tabla 26. Resultados medios de las medidas de resistencia a flexión (MPa) realizadas a muestras del vidrio 2 sometido a tratamientos de intercambio iónico a temperaturas entre 360 °C y 480 °C con tiempos de tratamiento entre 0,5 a 72 horas. Se indica también la desviación estándar.

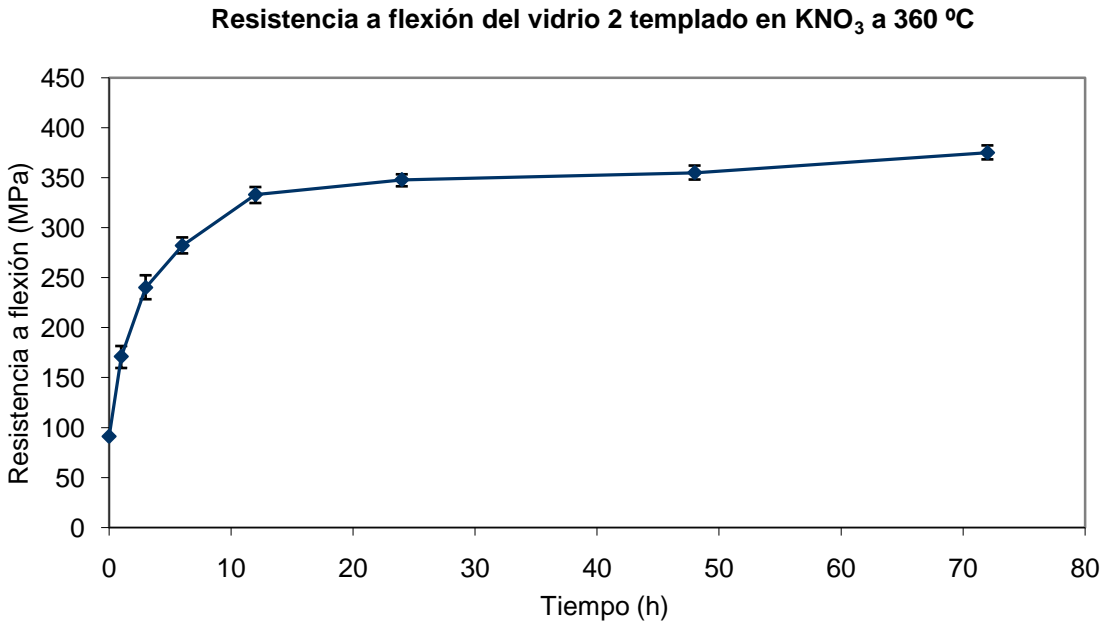


Figura 62. Gráfica que representa la media de resistencia a flexión (MPa) y la desviación estándar para las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en KNO<sub>3</sub> a 360 °C durante un tiempo entre 1 y 72 horas.

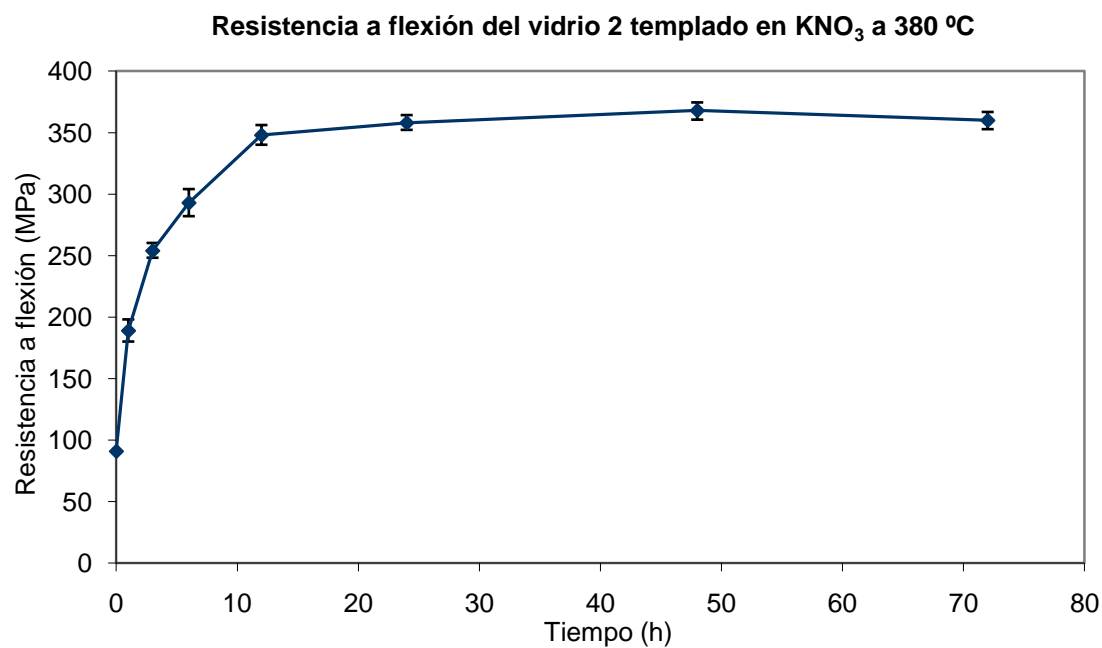


Figura 63. Gráfica que representa la media de resistencia a flexión (MPa) y la desviación estándar para las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  a 380 °C durante un tiempo entre 1 y 72 horas.

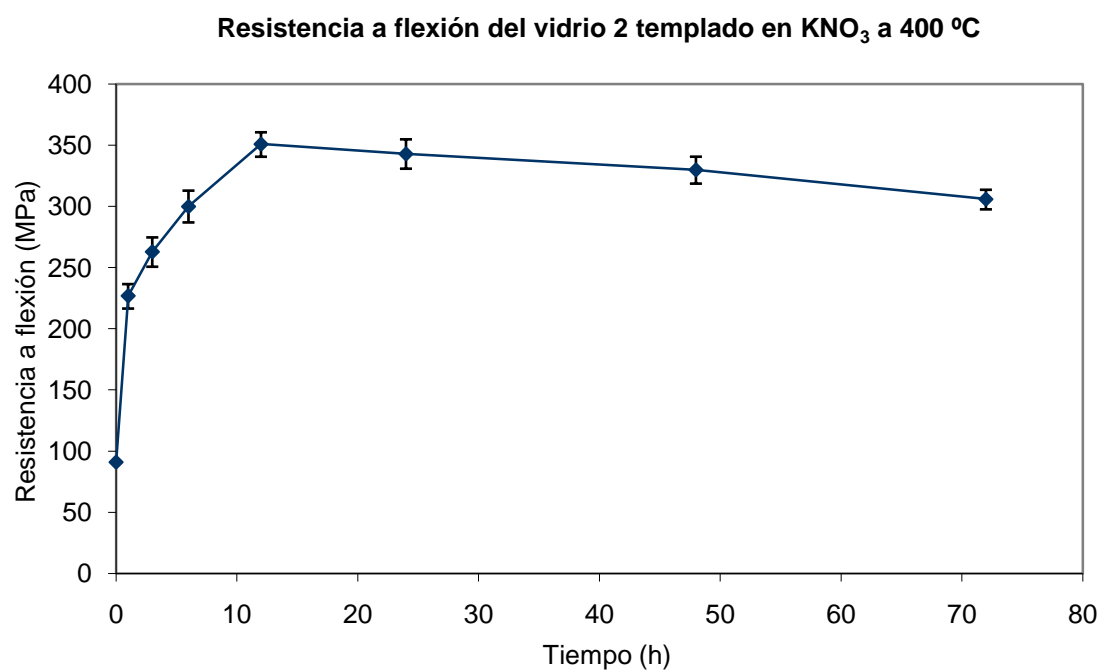


Figura 64. Gráfica que representa la media de resistencia a flexión (MPa) y la desviación estándar para las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  a 400 °C durante un tiempo entre 1 y 72 horas.

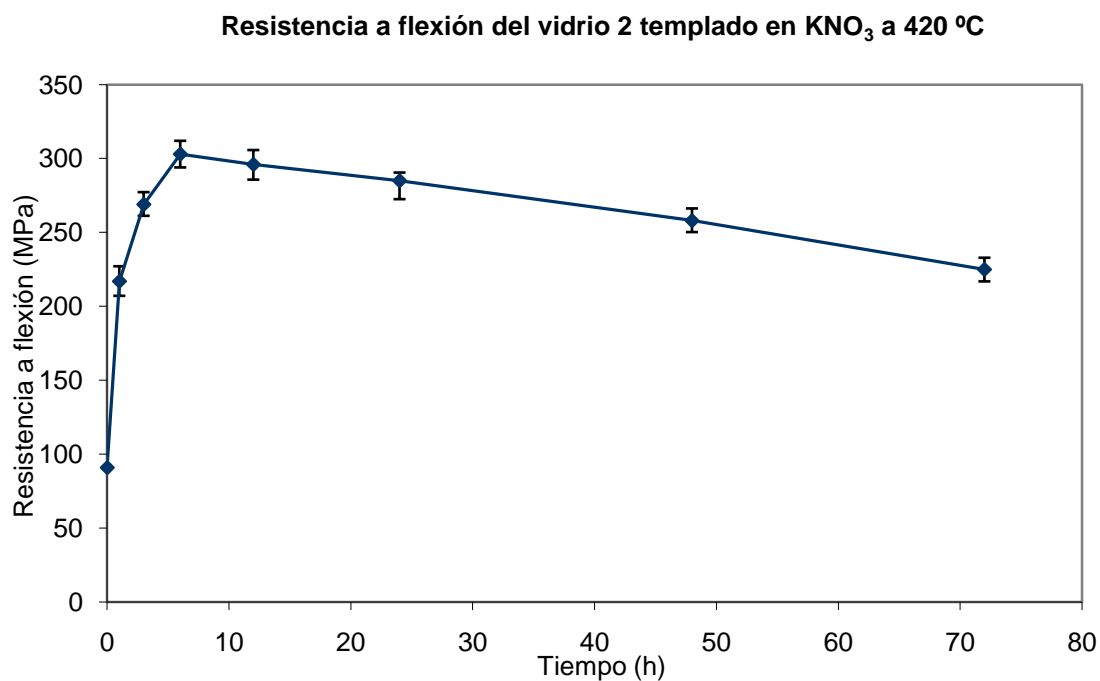


Figura 65. Gráfica que representa la media de resistencia a flexión (MPa) y la desviación estándar para las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  a 420 °C durante un tiempo entre 1 y 72 horas.

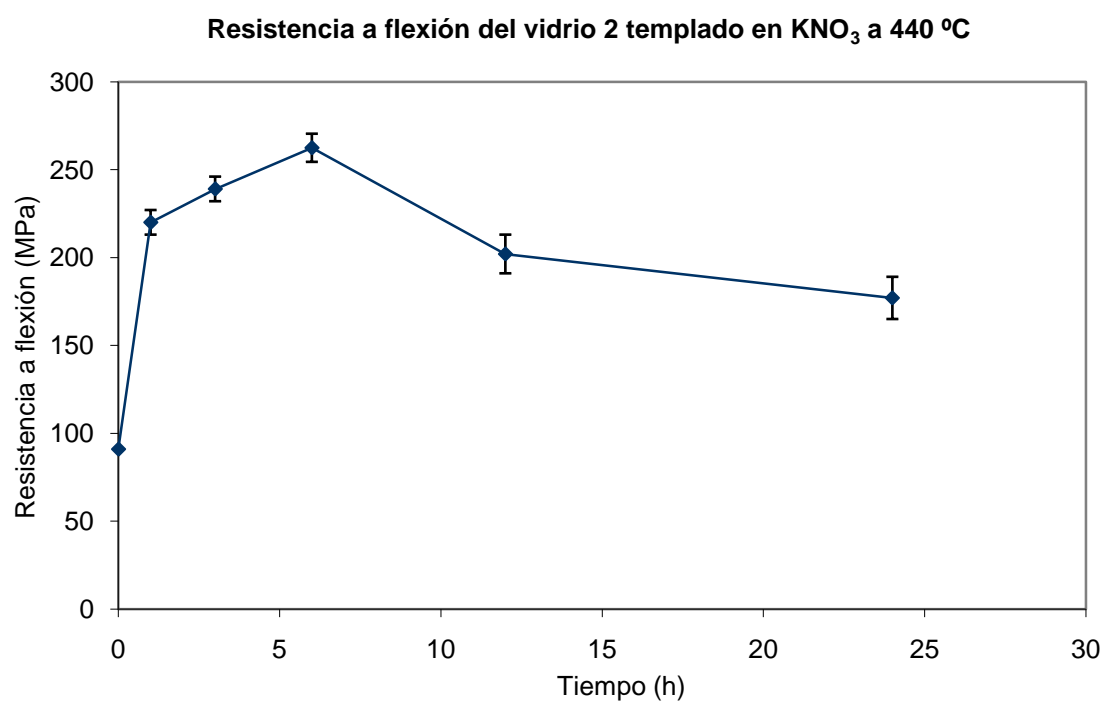


Figura 66. Gráfica que representa la media de resistencia a flexión (MPa) y la desviación estándar para las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  a 440 °C durante un tiempo entre 1 y 24 horas.

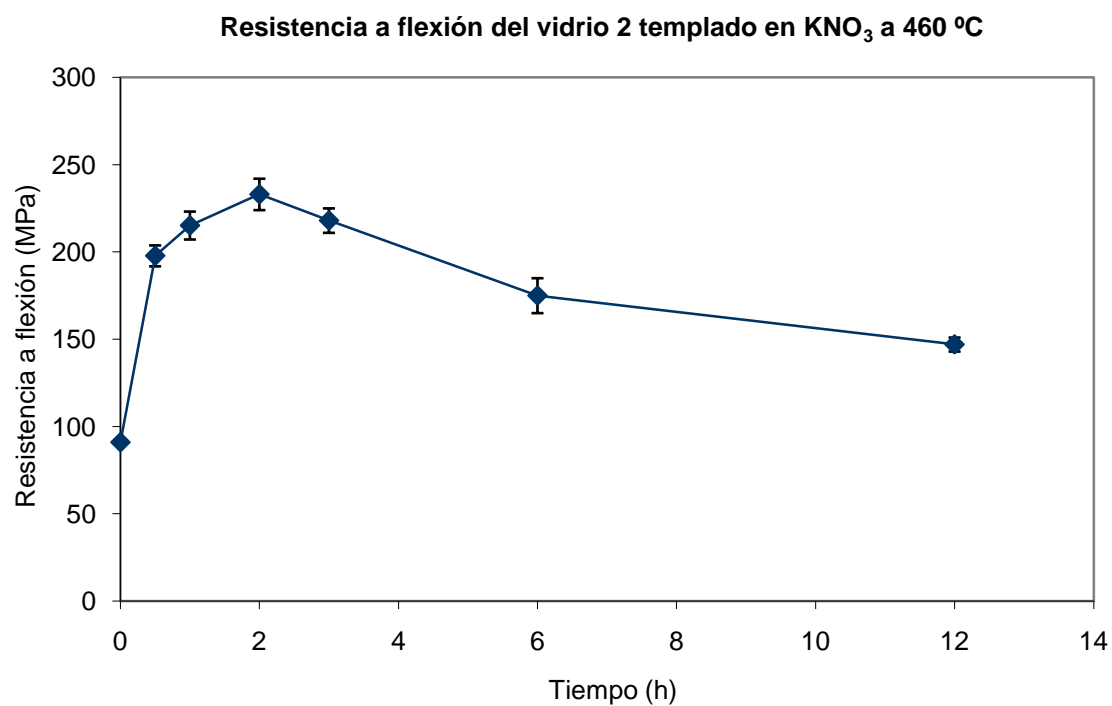


Figura 67. Gráfica que representa la media de resistencia a flexión (MPa) y la desviación estándar para las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  a 460 °C durante un tiempo entre 1 y 12 horas.

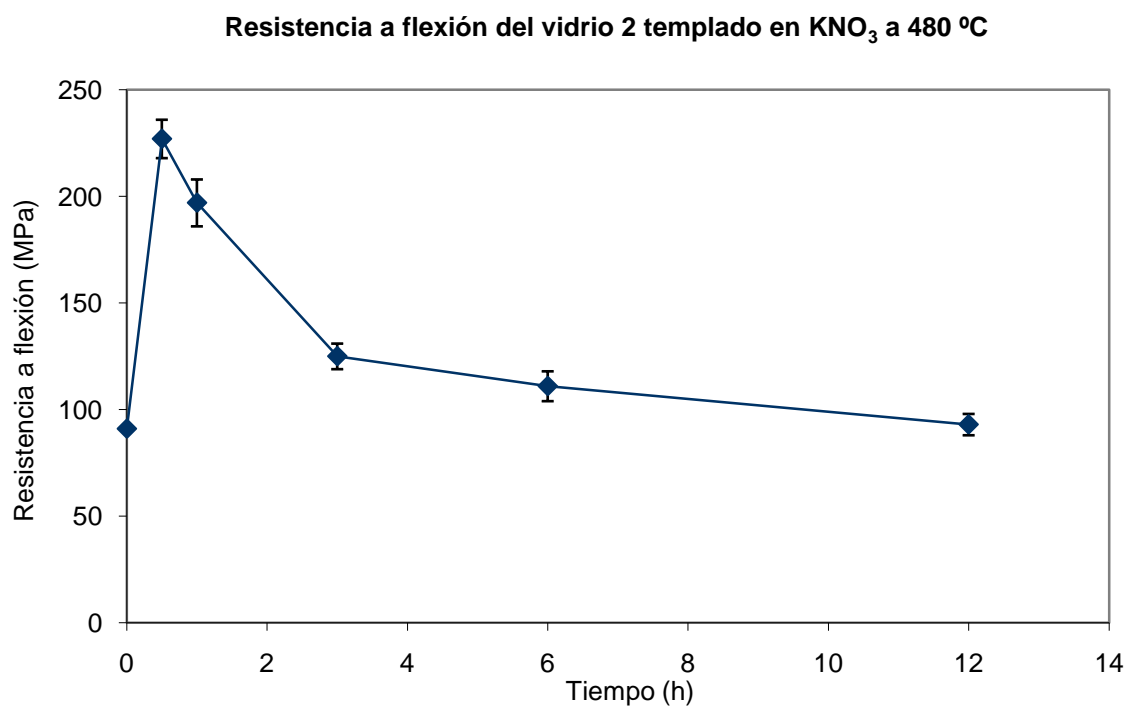


Figura 68. Gráfica que representa la media de resistencia a flexión (MPa) y la desviación estándar para las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  a 480 °C durante un tiempo entre 1 y 12 horas.

### 1.3.2.2. Microdureza Knoop

A continuación se recogen los resultados medios de la microdureza Knoop para cada ensayo de intercambio iónico en nitrato potásico realizado con muestras del vidrio 2, así como su desviación estándar, en las tablas 27 y 28. Para cada muestra de vidrio se han realizado 15 indentaciones, de las cuales se presentan los resultados medios<sup>6</sup>.

Muestra	Microdureza Knoop	Desviación estándar
Vidrio 2 sin tratar	471	3

Tabla 27. Resultados medios de microdureza Knoop para muestras del vidrio 2 sin tratar.

Microdureza Knoop							
Tratamiento (h)	360 °C	380 °C	400 °C	420 °C	440 °C	460 °C	480 °C
0,5	-	-	-	-	-	492 ± 3	497 ± 3
1	491 ± 3	497 ± 3	505 ± 2	509 ± 2	505 ± 2	502 ± 2	487 ± 3
2	-	-	-	-	-	509 ± 2	-
3	506 ± 3	512 ± 3	515 ± 3	517 ± 2	511 ± 2	495 ± 3	483 ± 3
6	519 ± 3	523 ± 2	532 ± 2	535 ± 2	514 ± 3	487 ± 3	470 ± 3
12	526 ± 3	532 ± 3	520 ± 3	510 ± 3	499 ± 2	483 ± 3	464 ± 3
24	533 ± 3	536 ± 3	514 ± 3	492 ± 3	487 ± 3	-	-
48	537 ± 3	525 ± 3	499 ± 3	484 ± 3	-	-	-
72	536 ± 3	512 ± 2	493 ± 3	477 ± 3	-	-	-

Tabla 28. Resultados medios de las medidas de microdureza Knoop realizadas a muestras del vidrio 2 sometido a tratamientos de intercambio iónico a temperaturas entre 360 °C y 480 °C con tiempos de tratamiento de 0,5 a 72 horas. Se incluye también la desviación estándar.

Estos resultados, acompañados de la desviación estándar, se representan gráficamente en las figuras 69 a 75.

<sup>6</sup> La totalidad de las medidas realizadas puede observarse en el Apéndice.

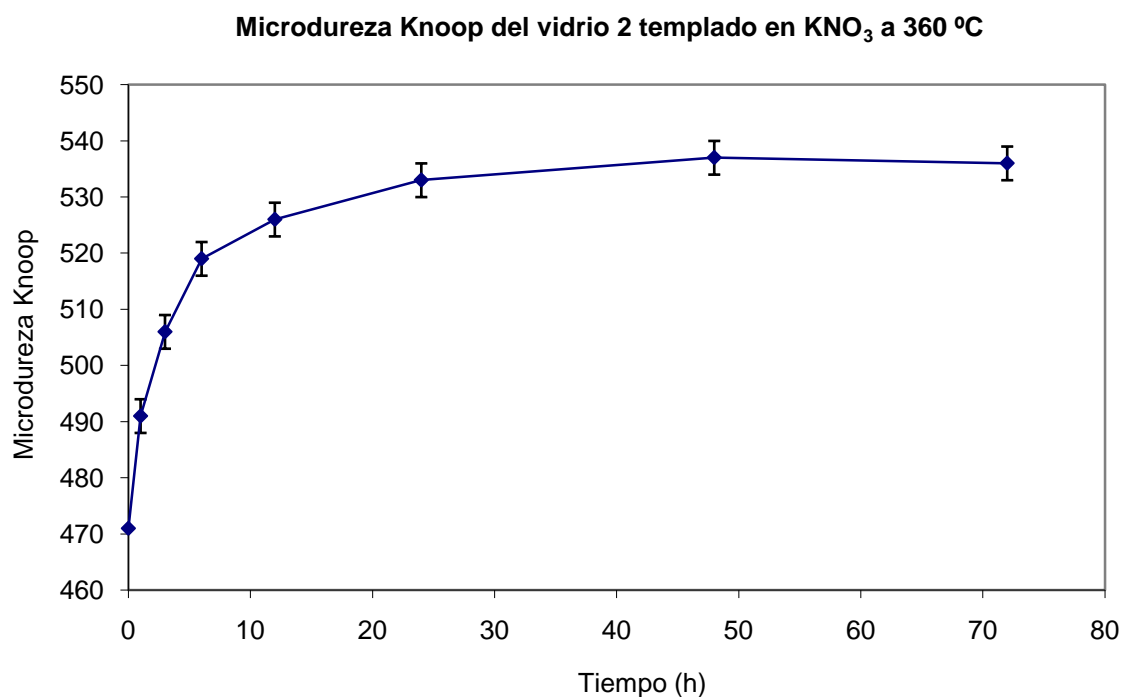


Figura 69. Gráfica que representa la media de la microdureza Knoop y la desviación estándar para las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  a 360 °C durante un tiempo entre 1 y 72 horas.

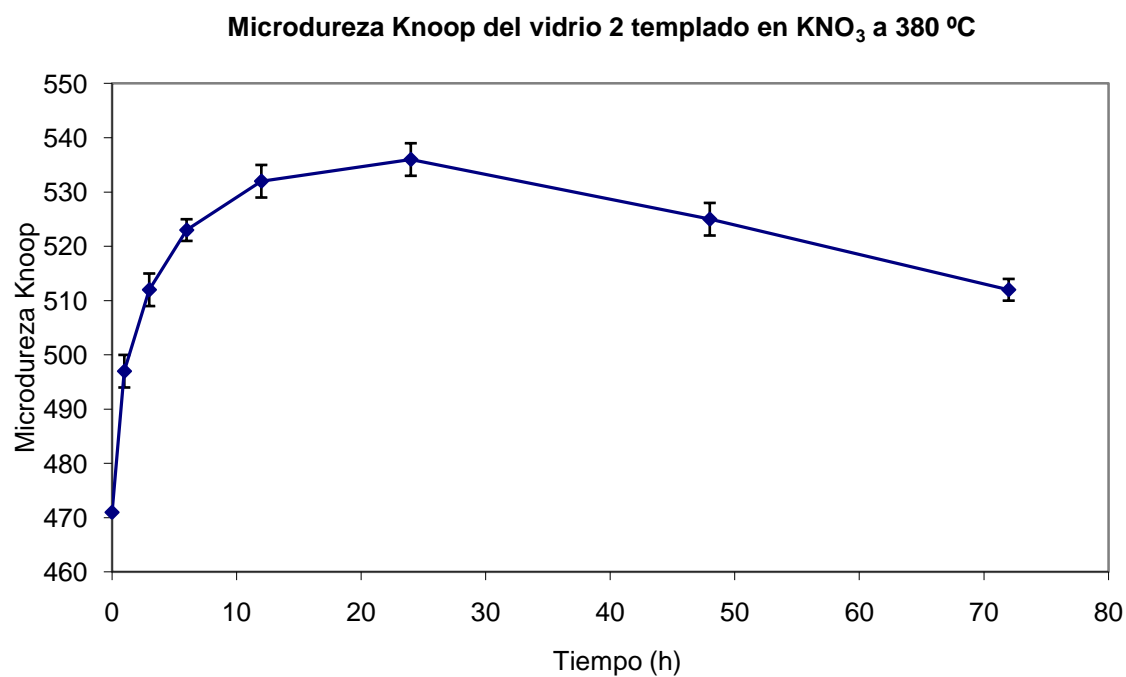


Figura 70. Gráfica que representa la media de la microdureza Knoop y la desviación estándar para las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  a 380 °C durante un tiempo entre 1 y 72 horas.

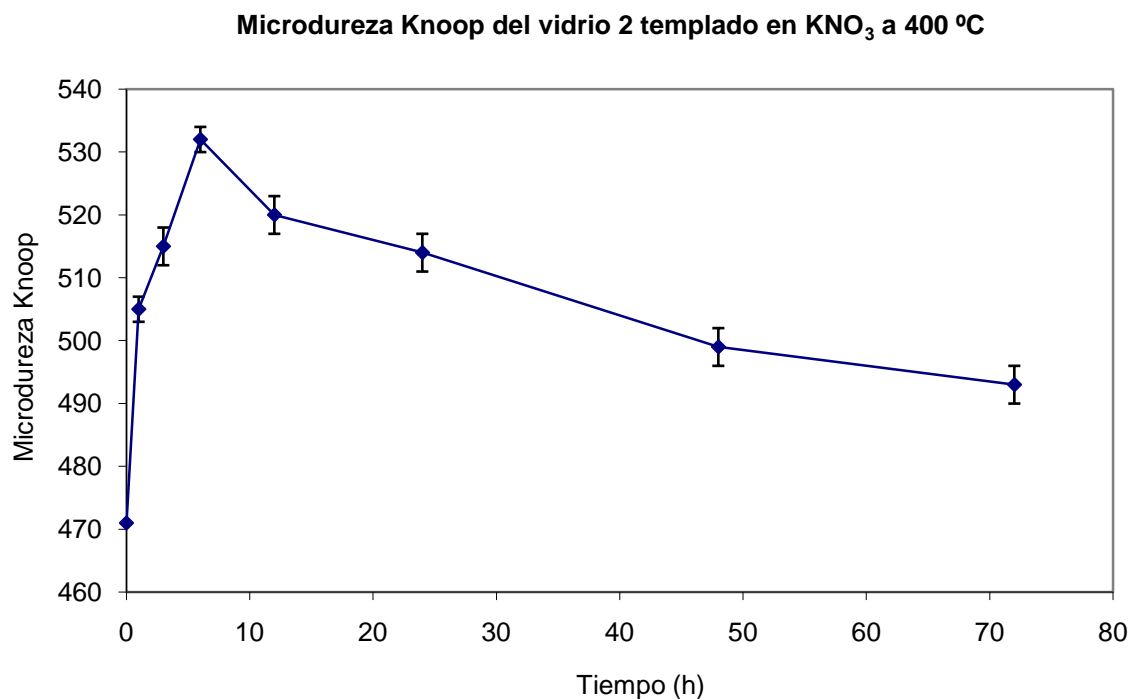


Figura 71. Gráfica que representa la media de la microdureza Knoop y la desviación estándar para las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  a 400 °C durante un tiempo entre 1 y 72 horas.

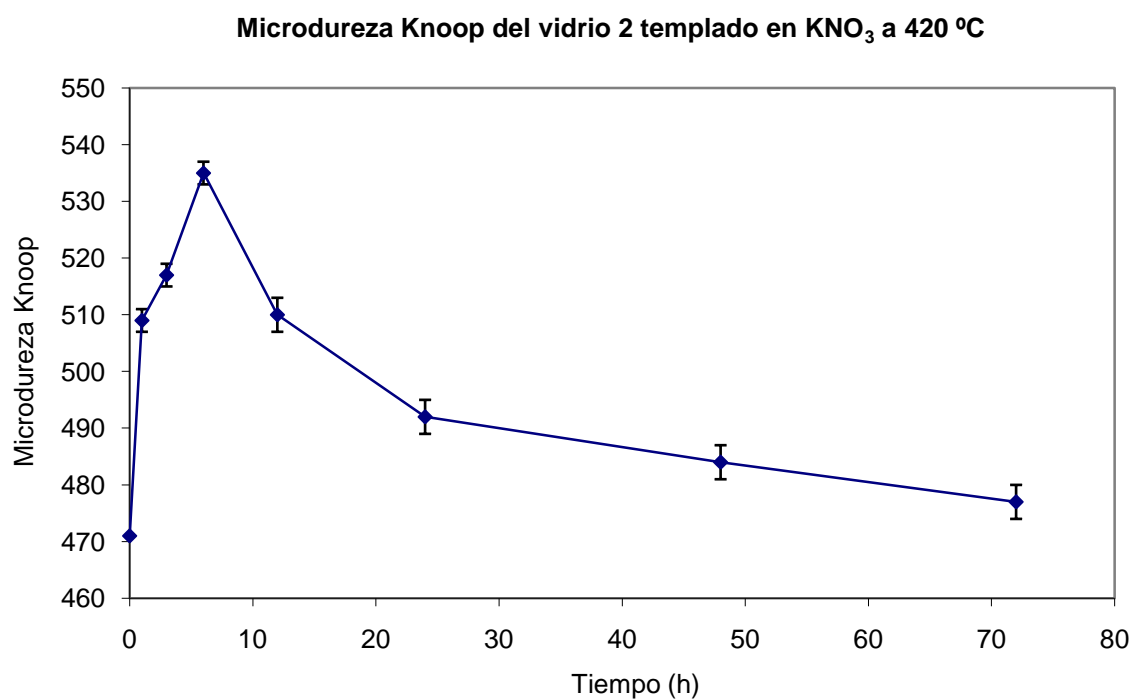


Figura 72. Gráfica que representa la media de la microdureza Knoop y la desviación estándar para las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  a 420 °C durante un tiempo entre 1 y 72 horas.

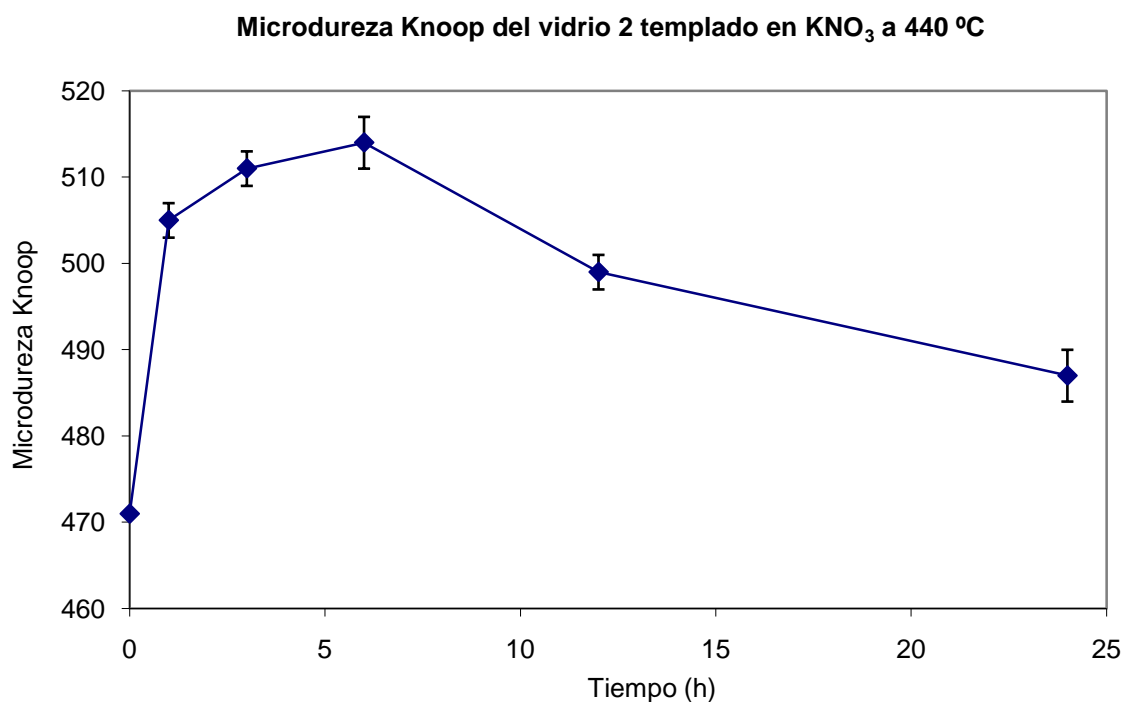


Figura 73. Gráfica que representa la media de la microdureza Knoop y la desviación estándar para las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  a 440 °C durante un tiempo entre 1 y 24 horas.

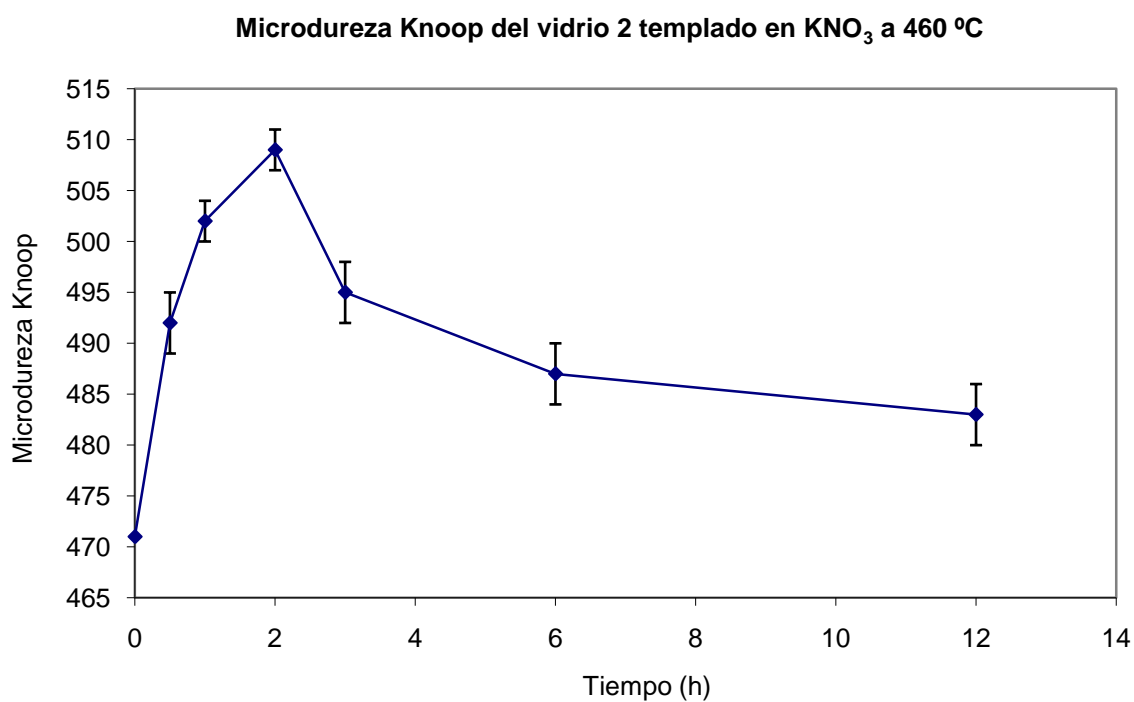


Figura 74. Gráfica que representa la media de la microdureza Knoop y la desviación estándar para las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  a 460 °C durante un tiempo entre 1 y 12 horas.



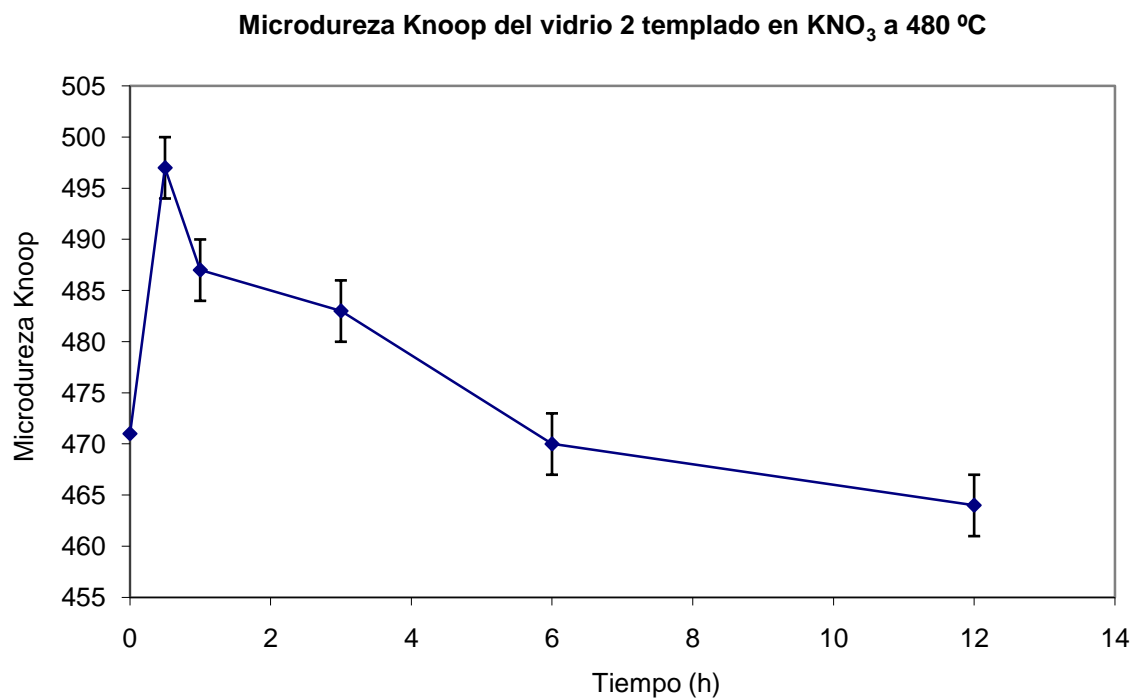


Figura 75. Gráfica que representa la media de la microdureza Knoop y la desviación estándar para las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  a 480 °C durante un tiempo entre 0,5 y 12 horas.

### 1.3.2.3. Módulo de Young

En las tablas 29 y 30 se presentan los resultados obtenidos al medir el módulo de Young de las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en nitrato potásico, mediante la técnica descrita en el apartado 3. *Materiales y métodos*.

Muestra	Módulo de Young (GPa)
Vidrio 2 sin tratar	73,74

Tabla 29. Resultados del módulo de Young para muestras del vidrio 2 sin tratar.

Módulo de Young (GPa)							
Tratamiento (h)	360 °C	380 °C	400 °C	420 °C	440 °C	460 °C	480 °C
0,5	-	-	-	-	-	74,26	74,72
1	74,17	74,39	74,84	75,07	74,74	74,71	74,42
2	-	-	-	-	-	74,95	-
3	74,71	74,91	75,05	75,43	74,99	75,04	73,97
6	75,13	75,12	75,31	75,65	75,04	74,71	73,87
12	75,28	75,44	75,58	75,72	74,70	74,46	73,69
24	75,57	75,68	75,40	75,16	74,53	-	-
48	75,99	75,84	75,31	74,96	-	-	-
72	76,13	75,01	74,41	74,25	-	-	-

Tabla 30. Resultados de las medidas del módulo de Young (GPa) realizadas a las muestras del vidrio 2 que han sido sometidas a tratamientos de intercambio iónico a temperaturas entre 360 °C y 480 °C con tiempos de tratamiento de 0,5 a 72 horas.

A continuación se muestra la representación gráfica de la variación del módulo de Young del vidrio 2 al ser sometido a tratamiento en nitrato potásico en el intervalo de temperaturas de 360 °C a 480 °C. Para una mayor claridad, la representación conjunta se divide en las figuras 76 y 77, la primera con los tratamientos de 0 a 12 horas y la segunda con los de 12 a 72 horas de duración.

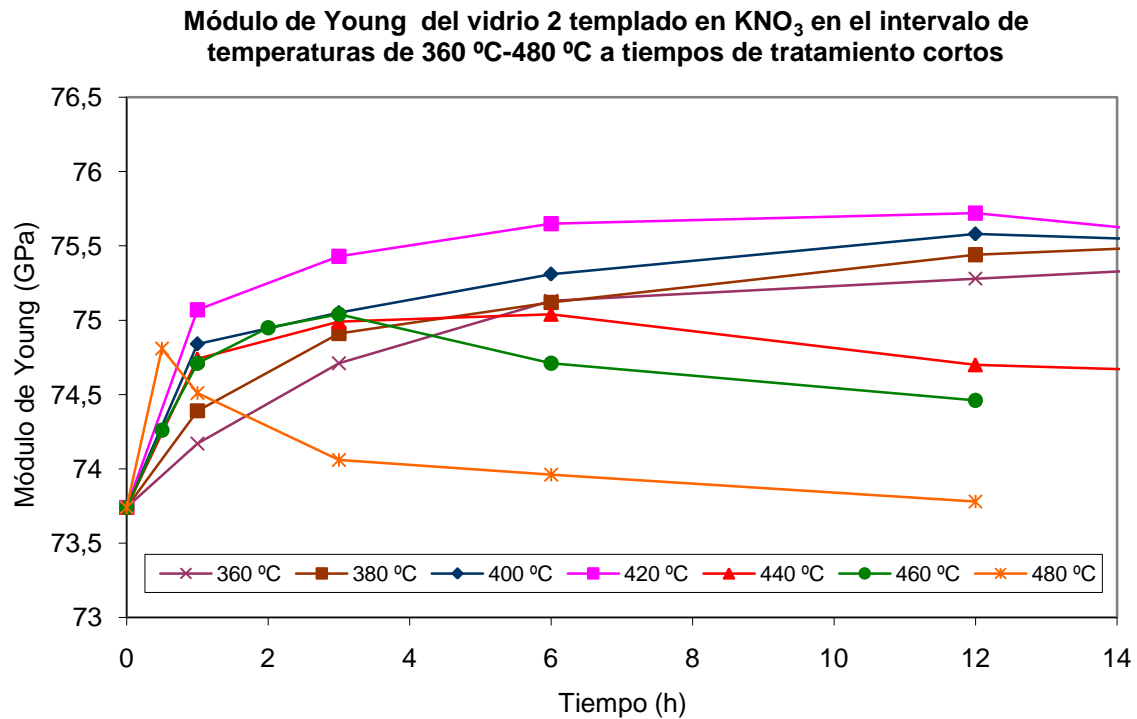


Figura 76. Gráfica que representa los valores del módulo de Young para las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  en el intervalo de temperaturas de 360 °C a 480 °C durante tiempos de tratamiento comprendidos entre 1 y 12 horas.

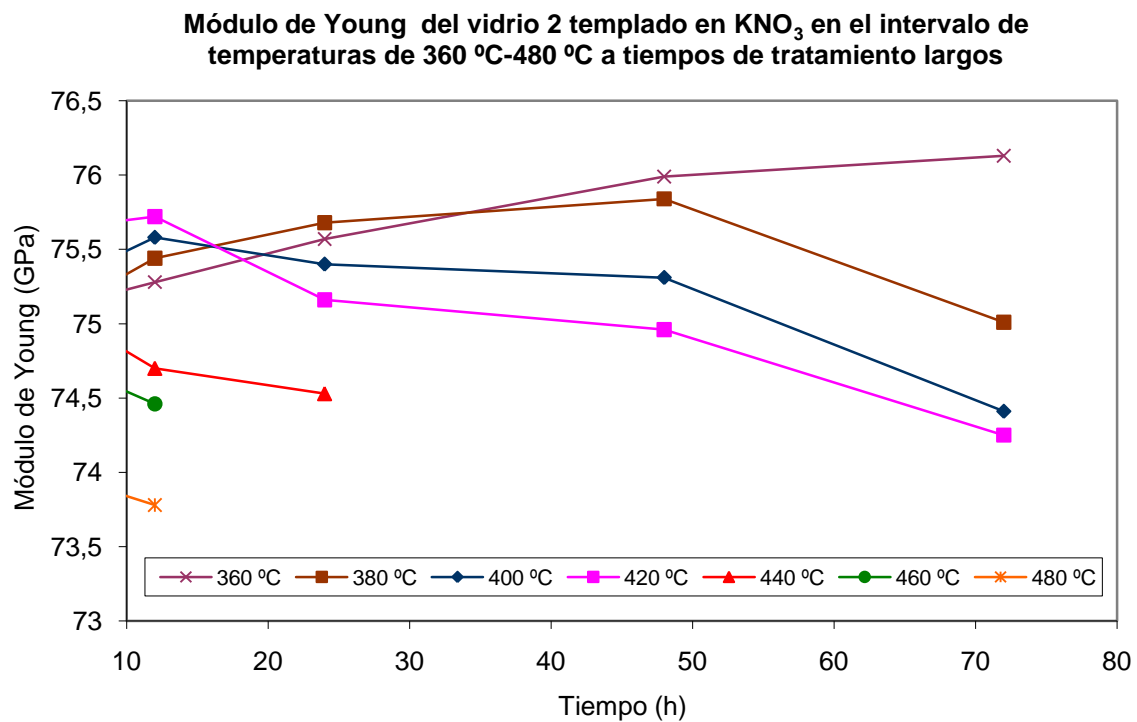


Figura 77. Gráfica que representa los valores del módulo de Young para las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  en el intervalo de temperaturas de 360 °C a 480 °C durante tiempos de tratamiento comprendidos entre 12 y 72 horas.

### 1.3.3. Penetración iónica

En la Tabla 31 pueden verse los resultados obtenidos al medir la penetración iónica en las muestras del vidrio 2 sometidas a un templado químico por intercambio iónico en nitrato potásico fundido, mediante la técnica descrita en el apartado 3. *Materiales y métodos*. Las medidas de penetración se han realizado sobre los perfiles obtenidos por microsonda de energía dispersiva acoplada a un microscopio electrónico de barrido. El error cometido es de  $\pm 0,5 \mu\text{m}$  para cada medida.

Penetración iónica ( $\mu\text{m}$ )							
Tratamiento (h)	360 °C	380 °C	400 °C	420 °C	440 °C	460 °C	480 °C
0,5	-	-	-	-	-	13	17
1	3	5	7	9	14	18	27
2						23	
3	6	8	11	17	22	32	45
6	8	10	18	21	33	42	69
12	12	15	24	33	46	58	100
24	17	20	36	45	66	-	
48	23	30	49	60	-	-	
72	29	38	61	76	-	-	

Tabla 31. Resultados de las medidas de la penetración iónica realizadas a muestras del vidrio 2 sometido a tratamientos de intercambio iónico a temperaturas entre 360 °C y 480 °C con tiempos de tratamiento de 0,5 a 72 horas. El error de cada medida es  $\pm 0,5 \mu\text{m}$ .

A seguir se representan conjuntamente los resultados de penetración iónica en micras obtenidos en las figuras 78 y 79. Para una mayor claridad, la Figura 78 abarca los datos de 0 a 12 horas de tratamiento y la Figura 79 los relativos a los tratamientos de 12 a 72 horas.

**Penetración iónica en el vidrio 2 templado en  $\text{KNO}_3$  en el intervalo de temperaturas 360 °C-480 °C a tiempos de tratamiento cortos**

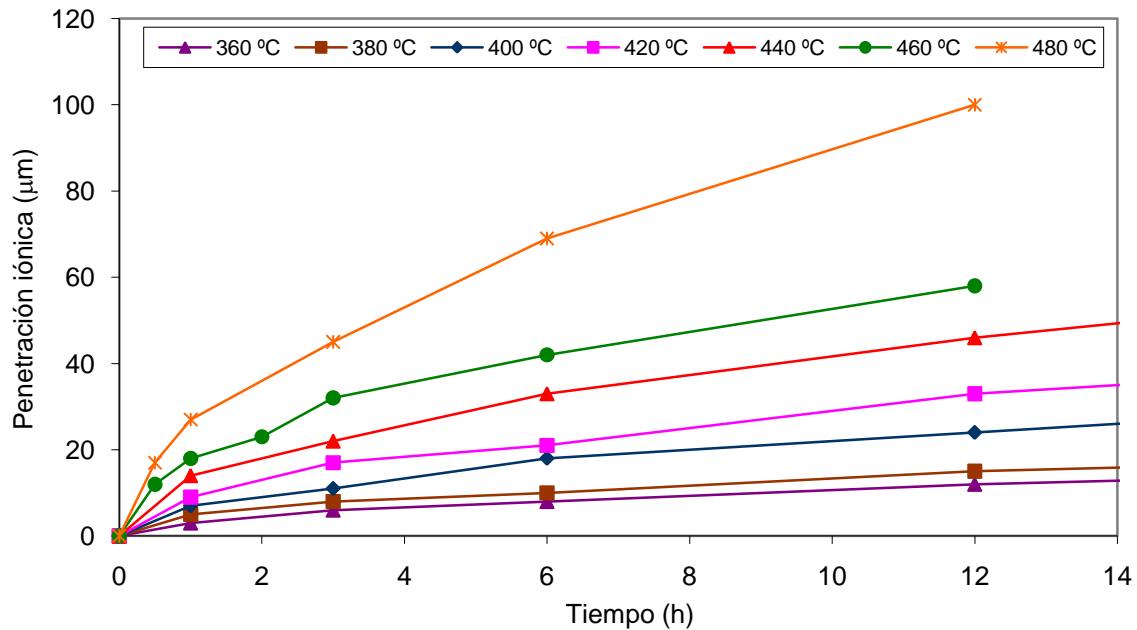


Figura 78. Gráfica que representa los valores de la penetración iónica ( $\mu\text{m}$ ) para las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  en el intervalo de temperaturas de 360 °C a 480 °C durante tiempos de tratamiento comprendidos entre 0 y 12 horas.

**Penetración iónica en el vidrio 2 templado en  $\text{KNO}_3$  en el intervalo de temperaturas 360 °C-480 °C a tiempos de tratamiento largos**

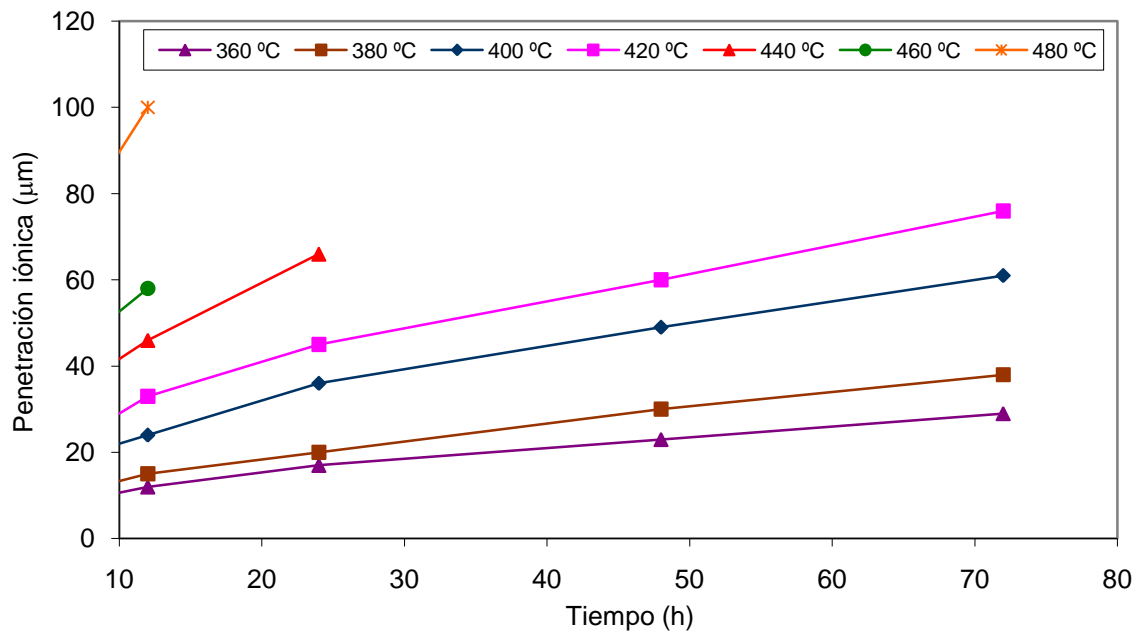


Figura 79. Gráfica que representa los valores de la penetración iónica ( $\mu\text{m}$ ) para las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  en el intervalo de temperaturas de 360 °C a 480 °C durante tiempos de tratamiento comprendidos entre 12 y 72 horas.

### 1.3.4. Capa a compresión

En la Tabla 32 se presentan los resultados obtenidos al medir el espesor de la capa sometida a compresión, mediante la técnica descrita en el apartado 3. *Materiales y métodos*, que se induce en la superficie de las muestras del vidrio 2 tratadas mediante un proceso de intercambio iónico en nitrato potásico. Las medidas se han realizado mediante análisis de imagen sobre fotografías provistas de escala, obtenidas mediante el microscopio de luz polarizada dotado de cámara, empleando el software “Image J”<sup>7</sup>.

Espesor de la capa sometida a compresión (μm)							
Tratamiento (h)	360 °C	380 °C	400 °C	420 °C	440 °C	460 °C	480 °C
0,5	-	-	-	-	-	13 ± 1	16 ± 1
1	4 ± 1	5 ± 1	6 ± 1	9 ± 1	14 ± 1	19 ± 1	28 ± 2
2	-	-	-	-	-	27 ± 2	-
3	7 ± 1	7 ± 1	10 ± 1	18 ± 1	23 ± 1	32 ± 2	44 ± 2
6	8 ± 1	9 ± 1	18 ± 1	20 ± 2	33 ± 2	41 ± 1	71 ± 2
12	11 ± 1	14 ± 1	22 ± 1	34 ± 2	45 ± 1	57 ± 2	98 ± 3
24	16 ± 1	20 ± 1	37 ± 2	45 ± 1	65 ± 2	-	-
48	22 ± 2	31 ± 2	50 ± 1	60 ± 2	-	-	-
72	29 ± 1	39 ± 2	60 ± 2	76 ± 2	-	-	-

Tabla 32. Resultados medios de las medidas de la capa sometida a compresión realizadas a muestras del vidrio 2 tratadas mediante intercambio iónico en KNO<sub>3</sub> en el intervalo de temperaturas entre 360 °C y 480 °C con tiempos de tratamiento de 0 a 72 horas. Se presenta también la desviación estándar.

En las figuras 80 y 81 se representan conjuntamente los resultados obtenidos. Para una mayor claridad, la Figura 80 abarca los datos de 0 a 12 horas de tratamiento y la Figura 81 los de tratamientos de 12 a 72 horas de duración.

<sup>7</sup> La totalidad de las medidas realizadas puede observarse en el Apéndice.

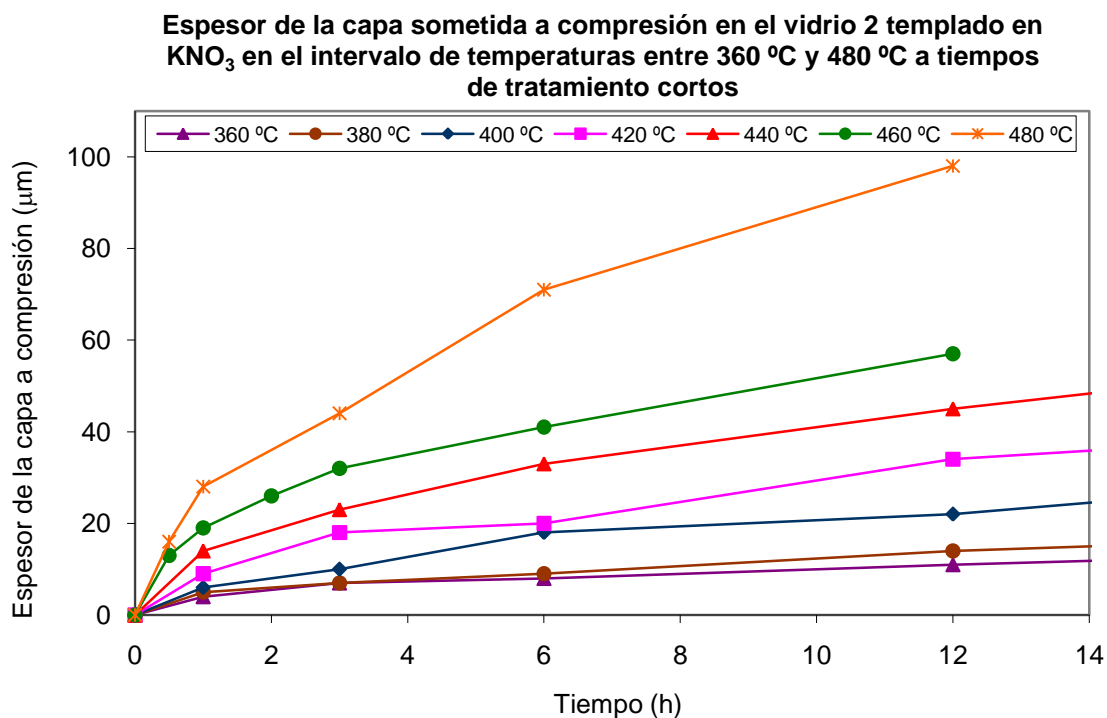


Figura 80. Gráfica que representa los valores del espesor de la capa sometida a compresión ( $\mu\text{m}$ ) para el vidrio 2 tratado mediante intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  en el intervalo de temperaturas de 360 °C a 480 °C durante tiempos de tratamiento comprendidos entre 0,5 y 12 horas.

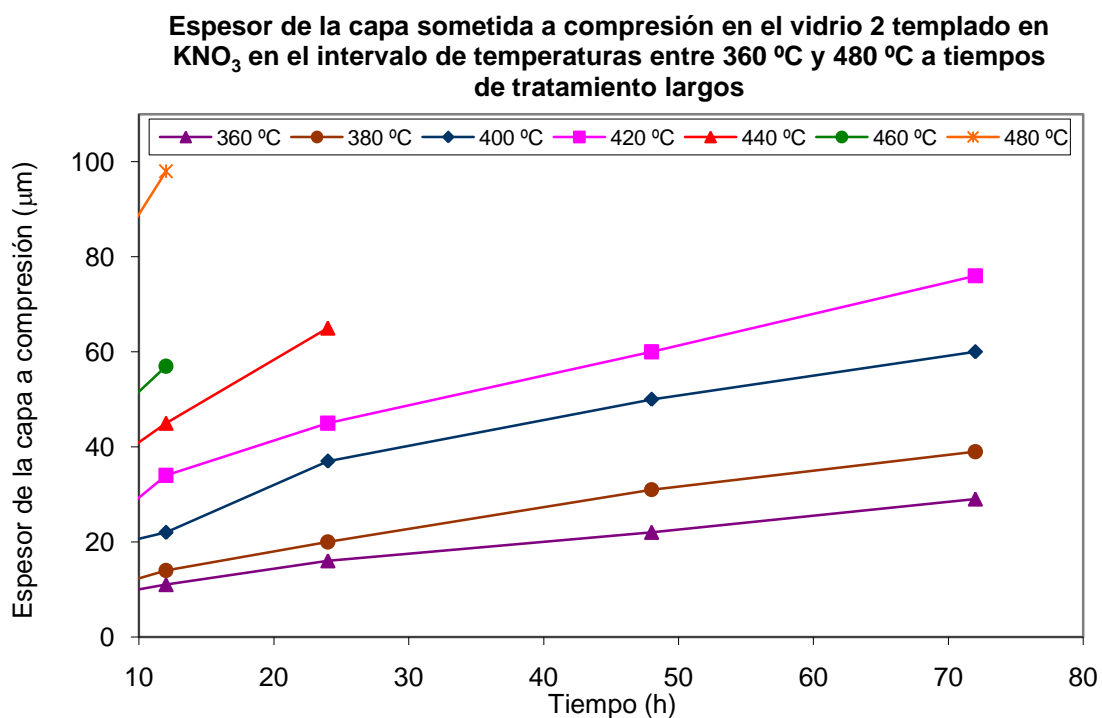


Figura 81. Gráfica que representa los valores del espesor de la capa sometida a compresión ( $\mu\text{m}$ ) para el vidrio 2 tratado mediante intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  en el intervalo de temperaturas de 360 °C a 480 °C durante tiempos de tratamiento comprendidos entre 12 y 72 horas.

## 1.4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS DEL ESTUDIO DE LOS VIDRIOS 1 Y 2

### 1.4.1. Resistencia a flexión

En ambos vidrios estudiados se puede observar que la resistencia a flexión se incrementa con tratamientos de intercambio iónico en una sal de nitrato potásico fundida; asimismo, se comprueba la dependencia del tiempo y la temperatura de tratamiento. Se consigue multiplicar la resistencia hasta cinco veces el valor inicial en el caso del vidrio 1 y hasta cuatro veces en el del vidrio 2.

En primer lugar cabe destacar que, como se esperaba, la resistencia mejora más lentamente a valores más altos para temperaturas de trabajo bajas. A altas temperaturas la mejora es más rápida a tiempos menores de tratamiento, pero con el aumento de estos se alcanza más rápido el máximo de resistencia a partir del cual descende.

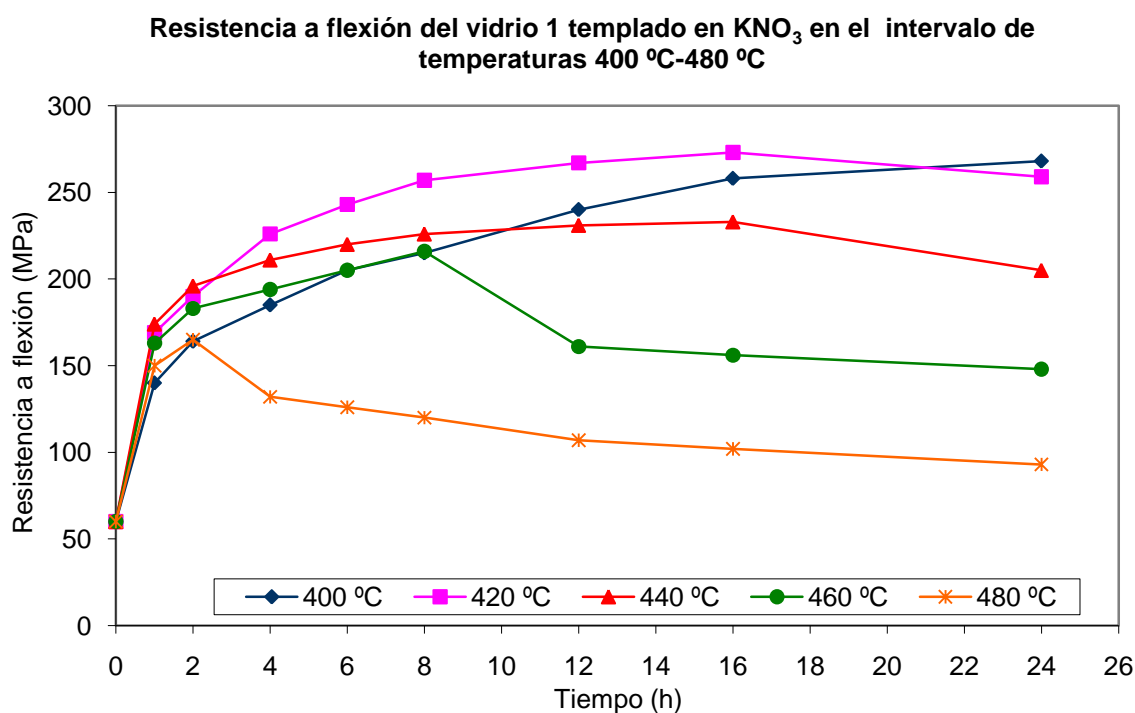


Figura 82. Gráfica que representa los resultados medios de resistencia a flexión a tres puntos (MPa) para muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  a temperaturas comprendidas entre 400 °C y 480 °C durante un tiempos de tratamiento de entre 1 y 24 horas.

Si analizamos detenidamente el vidrio 1 en las figuras 42 a 46, se observa que la resistencia aumenta rápido a tiempos de tratamiento cortos y después más suavemente hasta llegar a una asíntota en el caso de 400 °C, o a un máximo que se alcanza en tiempos más rápidamente cuanto mayor es la temperatura. Lo podemos apreciar claramente en la Figura 82.



En tratamientos más largos a temperaturas inferiores a 400 °C, la resistencia aumenta en todos los tiempos estudiados, y se observa que a 380 °C la curva de la Figura 48 tiende a alcanzar un máximo, mientras que a 360 °C la curva de la Figura 47 sigue su tendencia ascendente. (Figura 83).

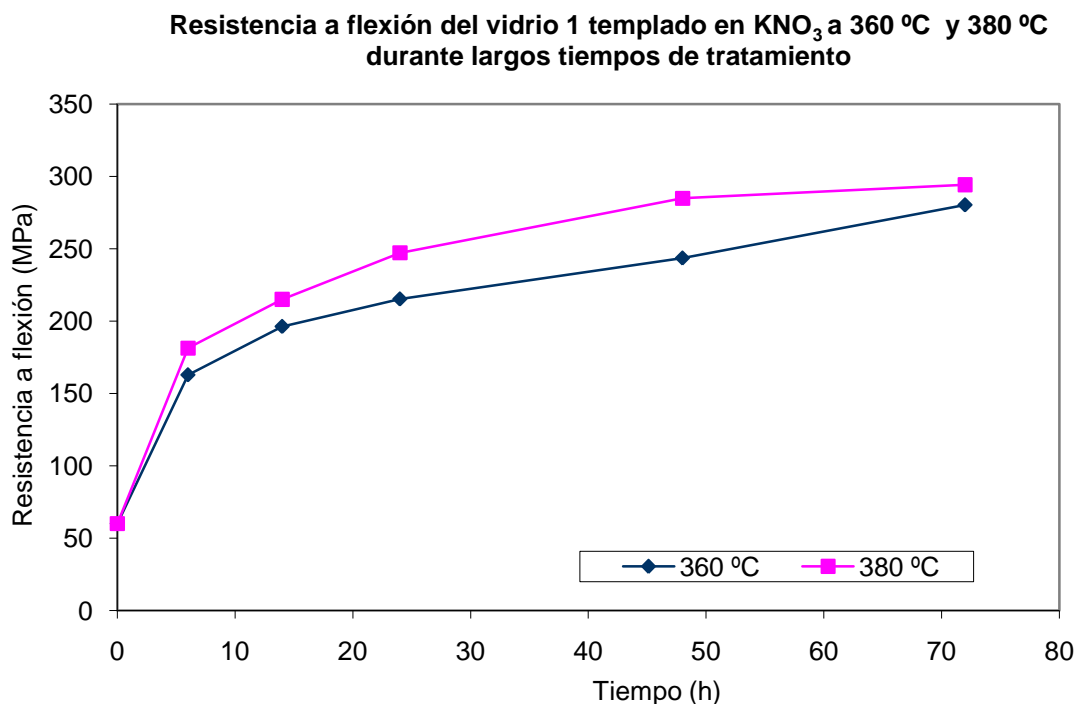


Figura 83. Gráfica que representa los resultados medios de resistencia a flexión (MPa) para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en KNO<sub>3</sub> a 360 °C y 380 °C durante un tiempo de entre 6 y 72 horas.

Si se analizan los resultados se puede comprobar que la mejora de la resistencia sigue una tendencia casi lineal con respecto a la raíz cuadrada del tiempo para tiempos bajos de tratamiento. Cuanto mayor es la temperatura, menor es la zona de comportamiento lineal hasta alcanzar el máximo de resistencia y viceversa (Figura 84).

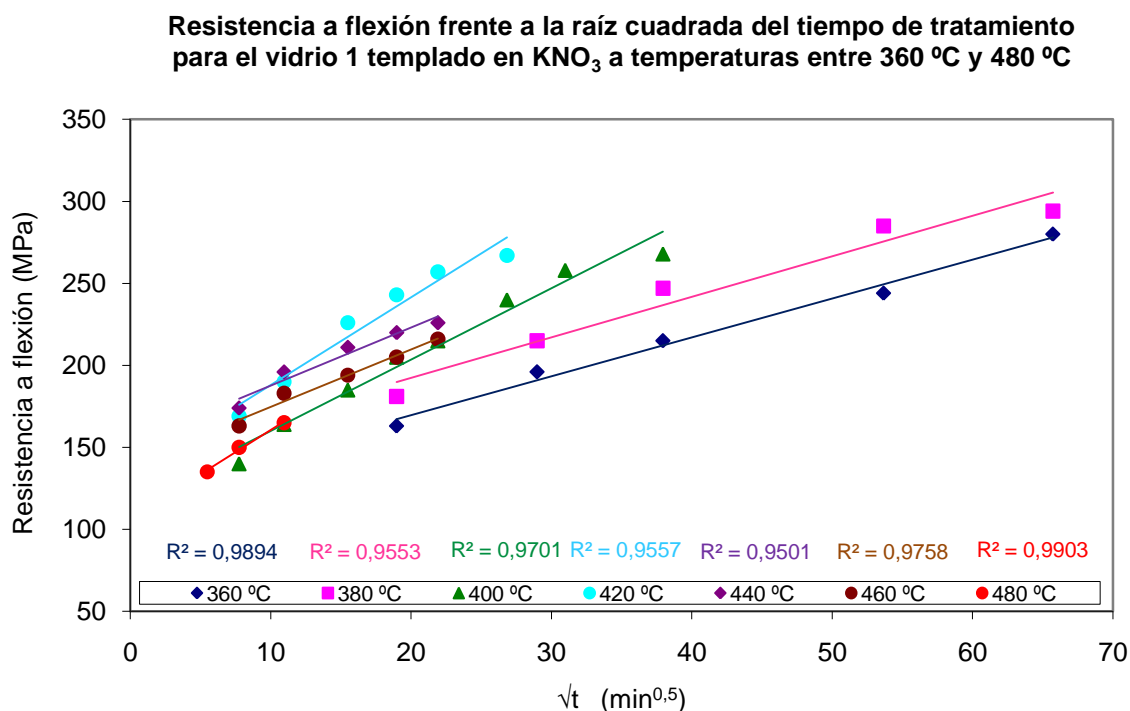


Figura 84. Representación de la resistencia a flexión con respecto a la raíz cuadrada del tiempo en minutos para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en KNO<sub>3</sub> a cada una de las temperaturas de trabajo entre 360 °C y 480 °C.

En lo que se refiere al vidrio 2, se realizaron ensayos de intercambio iónico en nitrato potásico a bajas temperaturas y largos tiempos de tratamiento, entre 360 °C y 420 °C durante 1-72 horas. Los experimentos a 440 °C se han interrumpido a las 24 horas debido al brusco y continuado descenso de la resistencia. A partir de 460 °C los experimentos se interrumpen a las 12 horas de tratamiento. Además, se efectúan dos experimentos extra de 0,5 y 2 horas de tratamiento a 460 °C y otro de 0,5 horas a 480 °C, para asegurar las tendencias de las curvas.

El comportamiento del vidrio 2 es similar al del vidrio 1, aunque se parte de una resistencia inicial mucho mayor (91 MPa frente a los 61 MPa del vidrio 1) y se alcanzan mayores resistencias finales. De cualquier manera se mejora hasta cuatro veces la resistencia inicial del vidrio 2 frente al máximo de cinco del vidrio 1. Con el tiempo y la temperatura presenta el mismo comportamiento que para el vidrio 1 y, sin embargo, la mejora es diferente a la de este, pues las curvas de resistencia frente al tiempo son ligeramente diferentes. Se observa que para temperaturas inferiores a 400 °C la evolución de las curvas es similar para ambos vidrios, pero a partir de 400 °C, para el vidrio 2, se alcanza el máximo de resistencia a un tiempo de tratamiento menor y esto se acentúa con el aumento de la temperatura.

A modo de resumen, en las figuras 85 y 86 se representan conjuntamente los datos de la Tabla 26 para cada temperatura y tiempo de tratamiento. Para una mayor claridad, se presentan en la Figura 85 los resultados del templado químico que comprende los tiempos de tratamiento entre 0 y 6 horas, y en la Figura 86 los comprendidos entre 6 y 72 horas.

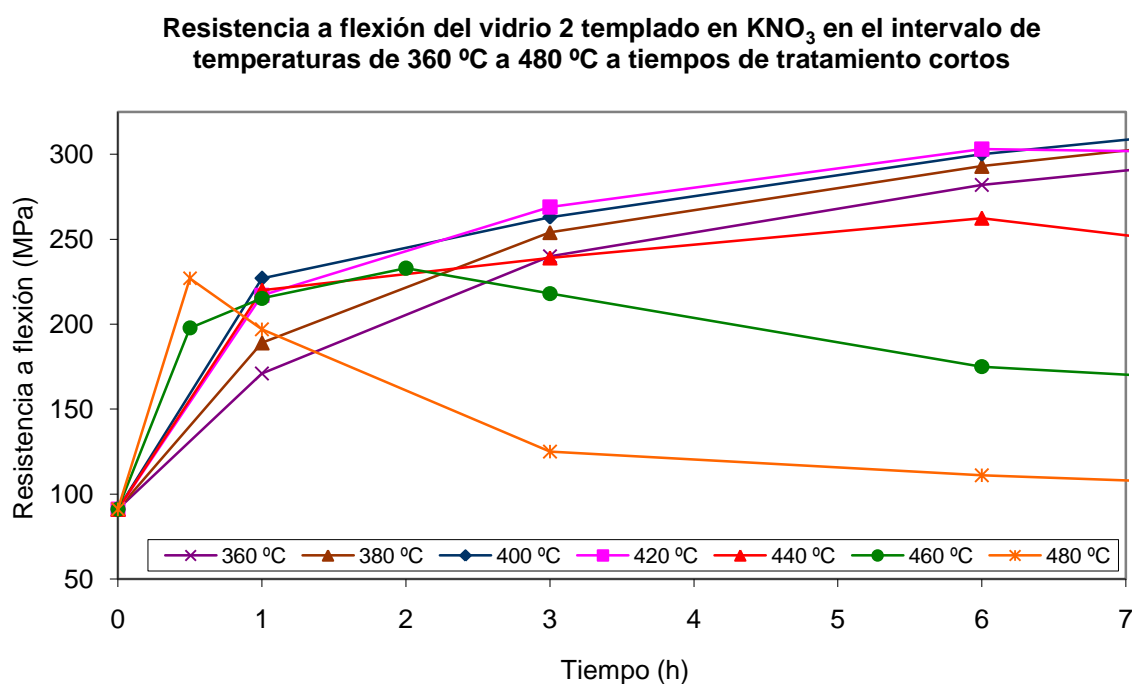


Figura 85. Representación gráfica de la resistencia a flexión (MPa) para las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  entre 360 °C y 480 °C con tiempos de tratamiento entre 0 y 6 horas.

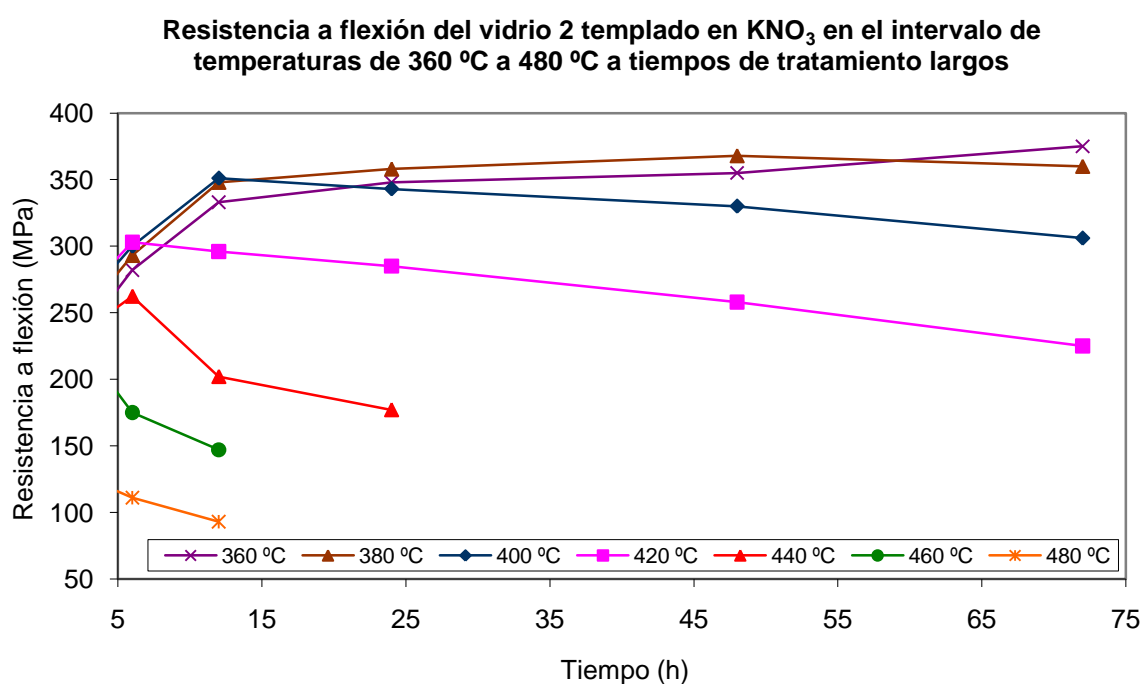


Figura 86. Representación gráfica de la resistencia a flexión (MPa) para las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  entre 360 °C y 480 °C con tiempos de tratamiento entre 6 y 72 horas.

Si se analizan los resultados de templado químico para el vidrio 2 en función de la raíz cuadrada del tiempo de tratamiento en minutos, se puede observar que ocurre lo mismo que para el vidrio 1, la mejora de la resistencia sigue una tendencia casi lineal para tiempos bajos de tratamiento. Cuanto mayor es la temperatura, menor es la zona de comportamiento lineal hasta alcanzar el máximo de resistencia y viceversa. Se muestra en la Figura 87.

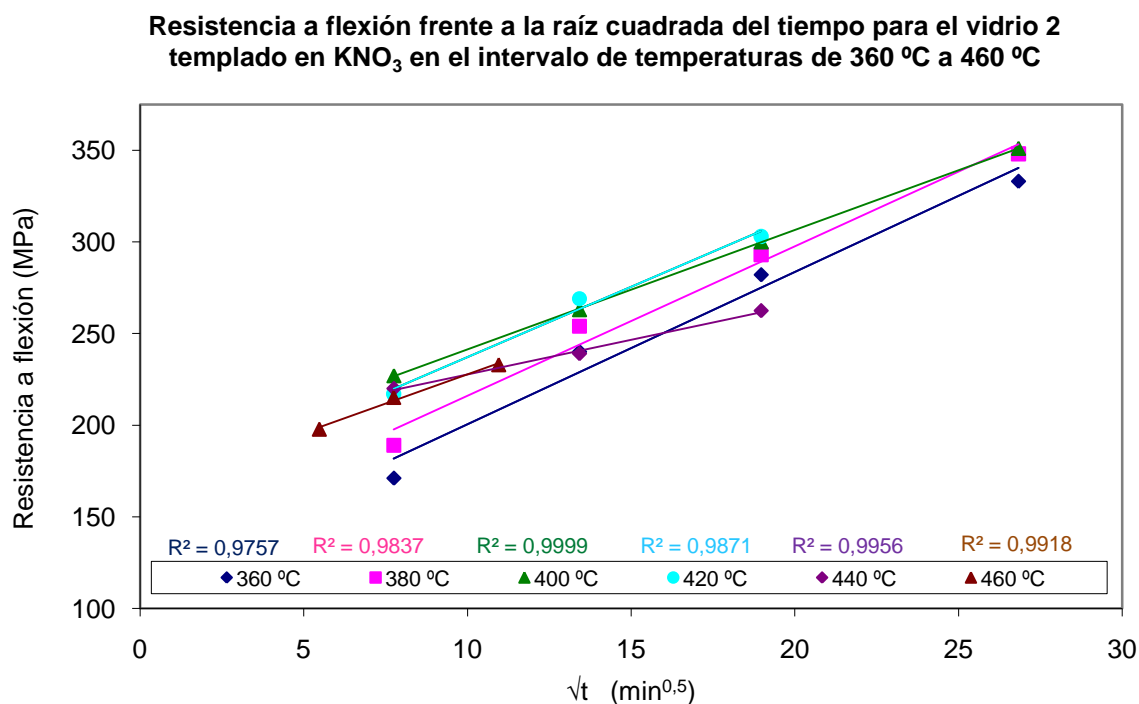


Figura 87. Representación de la resistencia a flexión con respecto a la raíz cuadrada del tiempo en minutos para las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  a cada una de las temperaturas de trabajo entre 360 °C y 460 °C.

Comparando los resultados para cada temperatura de trabajo en el mismo rango de tiempos de tratamiento (figuras 88 a 94) se puede observar la diferencia de resistencia que se consigue entre los vidrios en cada tratamiento, así como la evolución de las curvas con la temperatura y el tiempo.

La resistencia del vidrio 2 llega a caer por debajo de la resistencia del vidrio 1 a partir de los 440 °C, caída que se produce para un tiempo menor al elevar la temperatura. Esto nos confirma que aunque la composición del vidrio *float* sódico-cálcico sea similar, su historia térmica y tiempo de relajación pueden ser distintos y determinan sus propiedades mecánicas, así como su comportamiento durante los tratamientos de intercambio iónico, lo que nos hace pensar que el tratamiento es efectivo para vidrios sódico-cálcicos, pero que dependiendo de los lotes de fabricación pueden tener un

comportamiento diferente en función del tiempo y la temperatura, por lo cual es necesario asegurar una trazabilidad del vidrio que vaya a tratarse y realizar ensayos previos a pequeña escala antes de someterlo a un tratamiento definitivo.

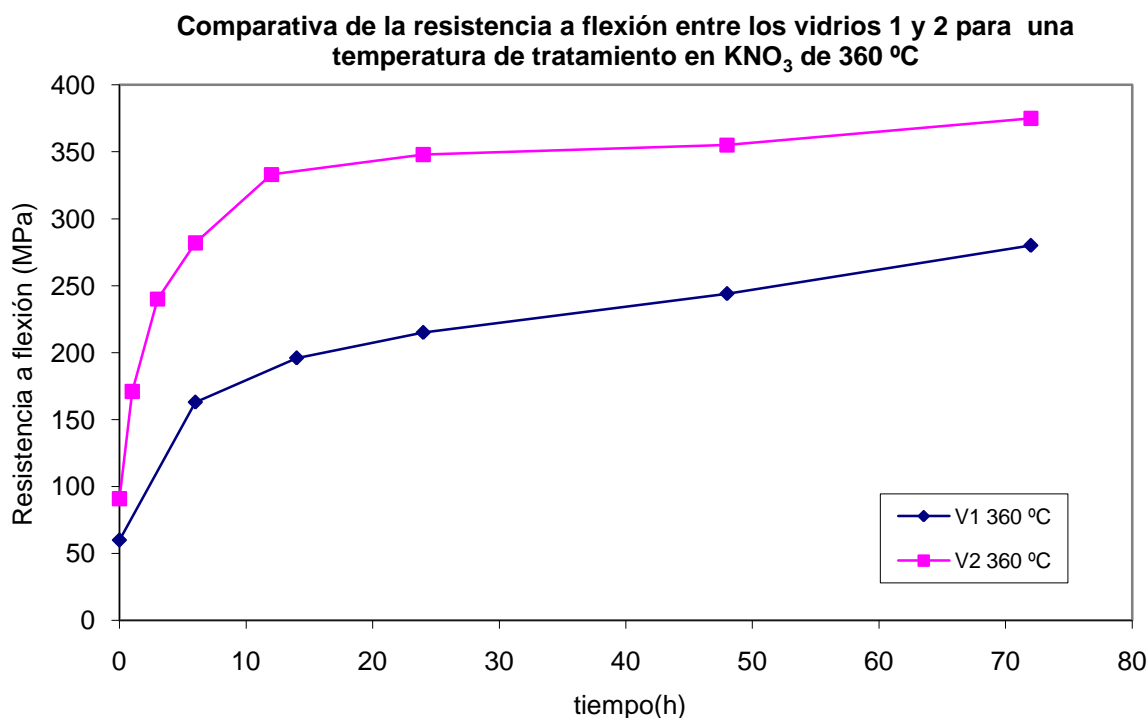


Figura 88. Representación de la comparativa de la resistencia a flexión (MPa) entre los vidrios 1 y 2 para las muestras sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  con respecto al tiempo de tratamiento (h) para una temperatura de trabajo de 360 °C.

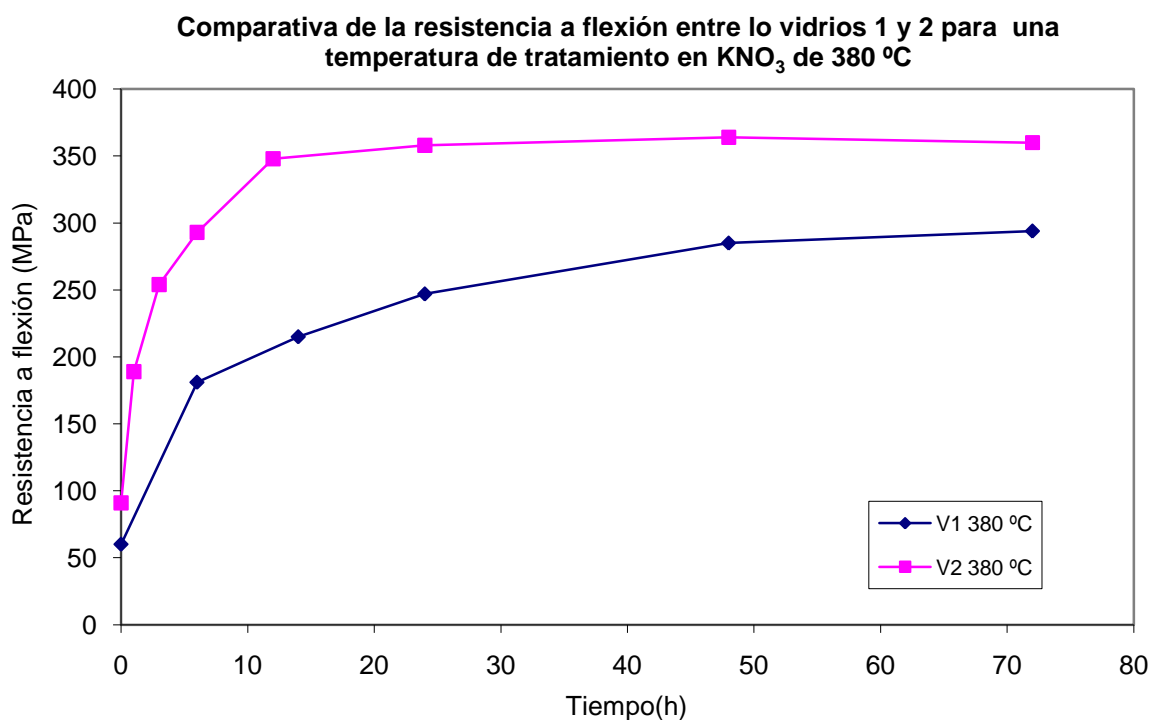


Figura 89. Representación de la comparativa de la resistencia a flexión (MPa) entre los vidrios 1 y 2 para las muestras sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  con respecto al tiempo de tratamiento (h) para una temperatura de trabajo de 380 °C.

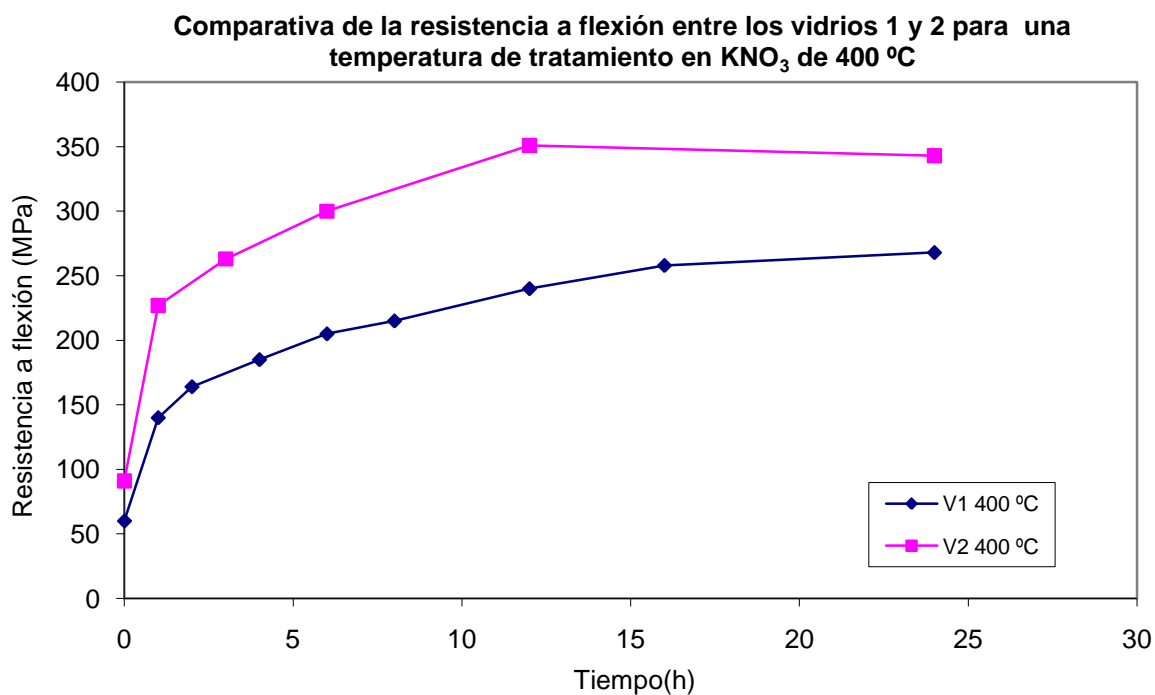


Figura 90. Representación de la comparativa de la resistencia a flexión (MPa) entre los vidrios 1 y 2 para las muestras sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  con respecto al tiempo de tratamiento (h) para una temperatura de trabajo de 400 °C.

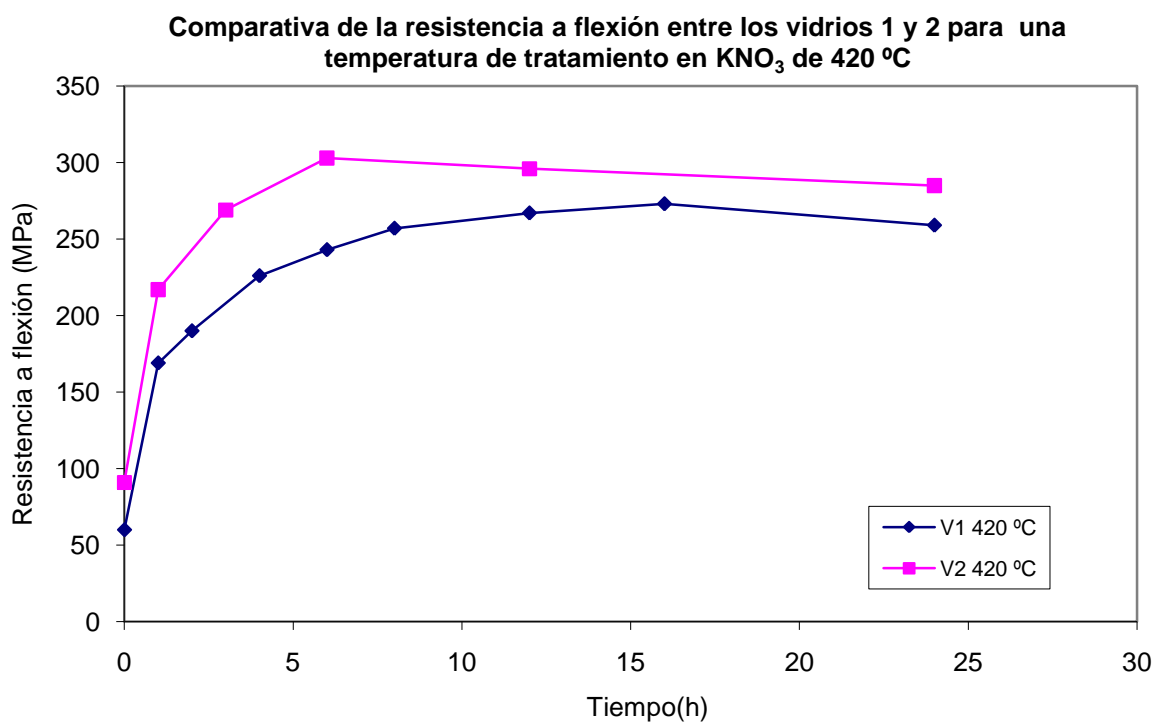


Figura 91. Representación de la comparativa de la resistencia a flexión (MPa) entre los vidrios 1 y 2 para las muestras sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  con respecto al tiempo de tratamiento (h) para una temperatura de trabajo de 420 °C.

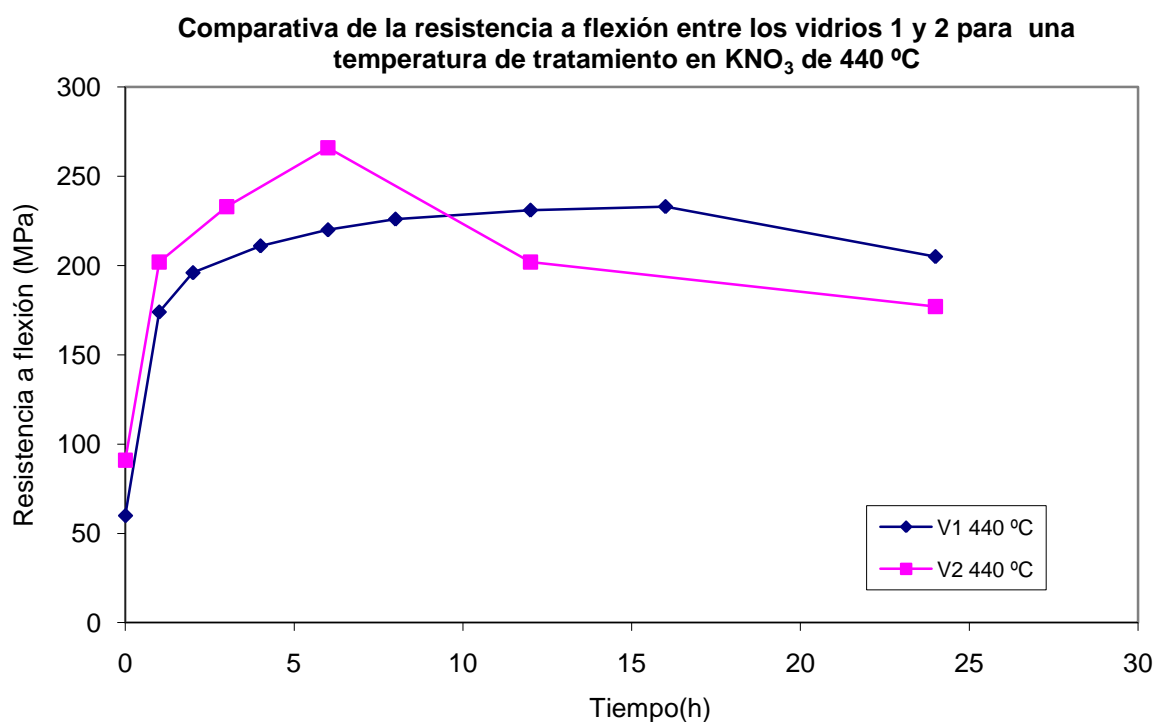


Figura 92. Representación de la comparativa de la resistencia a flexión (MPa) entre los vidrios 1 y 2 para las muestras sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  con respecto al tiempo de tratamiento (h) para una temperatura de trabajo de 440 °C.

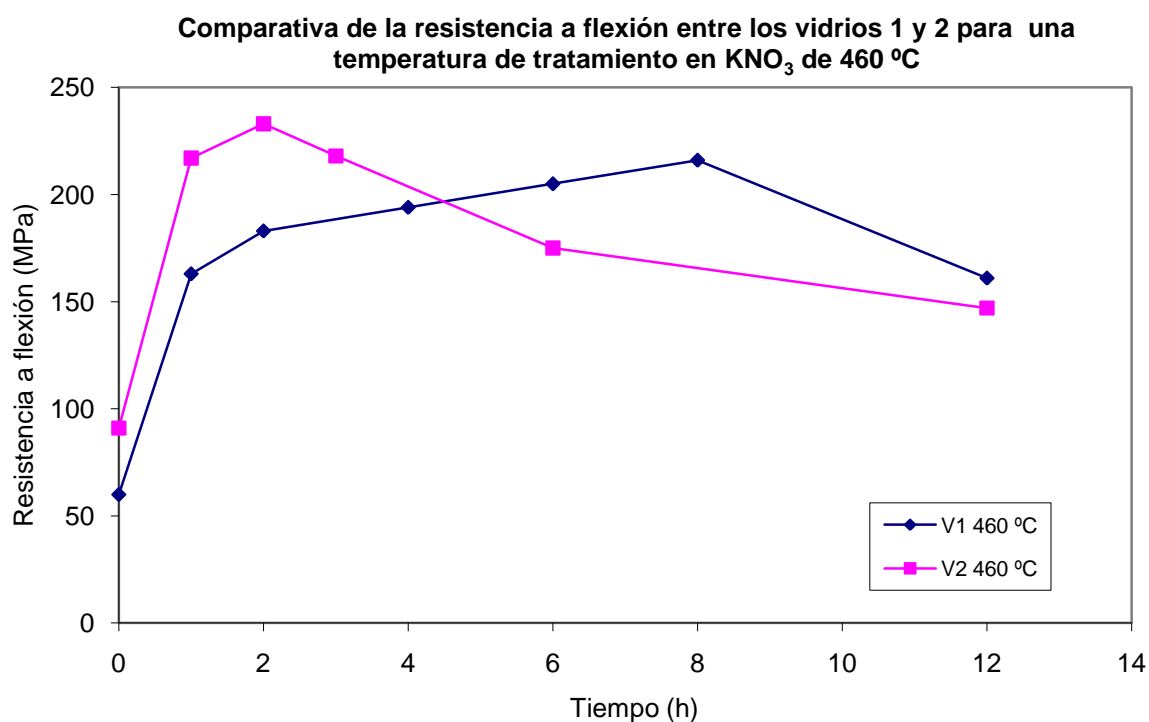


Figura 93. Representación de la comparativa de la resistencia a flexión (MPa) entre los vidrios 1 y 2 para las muestras sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  con respecto al tiempo de tratamiento (h) para una temperatura de trabajo de 460 °C.

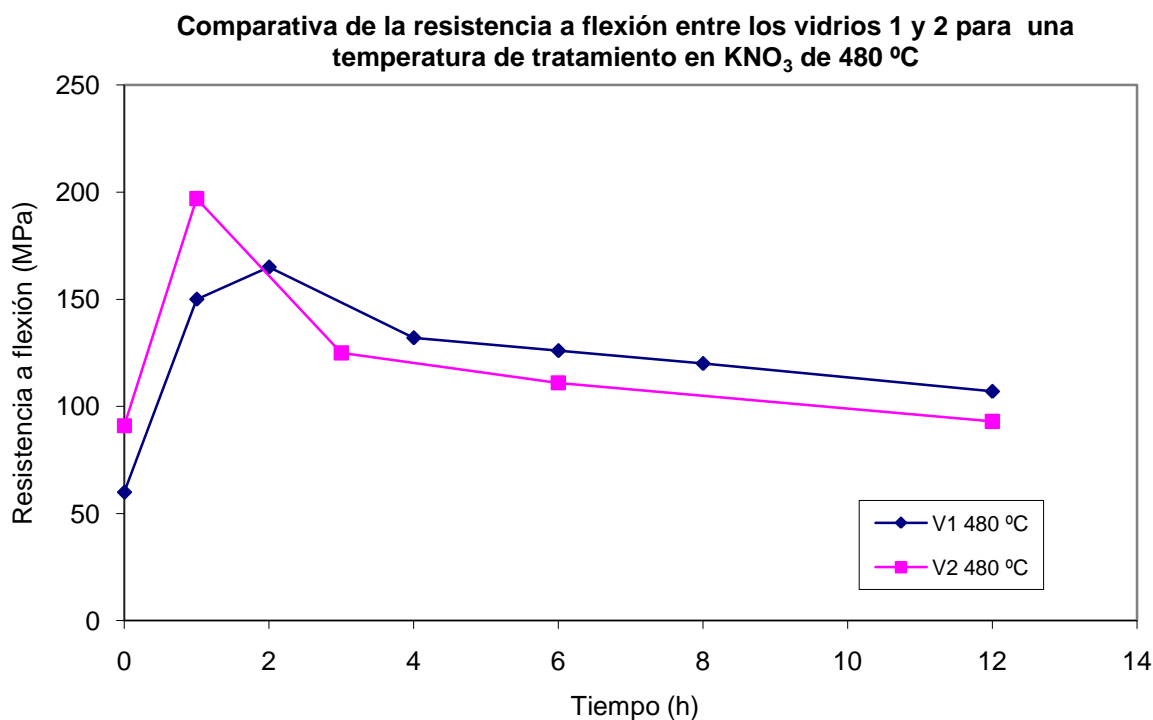


Figura 94. Representación de la comparativa de la resistencia a flexión (MPa) entre los vidrios 1 y 2 para las muestras sometidas a intercambio iónico en KNO<sub>3</sub> con respecto al tiempo de tratamiento (h) para una temperatura de trabajo de 480 °C.

En resumen, las tensiones de compresión formadas son la causa del aumento de la resistencia a flexión. Estas tensiones son el resultado de dos fenómenos en competencia y de signo opuesto, la formación inicial de tensiones producidas por efecto del mayor radio iónico del K<sup>+</sup> con respecto al Na<sup>+</sup> y la relajación motivada por un acoplamiento iónico. Según el tiempo y la temperatura de tratamiento predominará uno u otro fenómeno. Acloque y Tochon, 1962 <sup>[69]</sup>, explicaron la cinética del proceso mediante la siguiente ecuación diferencial, en la que expresan la competencia entre los dos fenómenos:

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{K}{t^{1/2}} \cdot \frac{\sigma}{\tau} \quad [64]$$

En donde  $\tau$  representa el tiempo de relajación y K es una constante dependiente de la estructura del vidrio y de la diferencia de tamaño de los dos iones que se intercambian. La solución de esta ecuación puede expresarse como:

$$\frac{\sigma}{2 \cdot K} = F(x) \cdot \tau^{1/2} \quad [65]$$

Donde F(x) es una función matemática y tabulada por Miller y Gordon, 1931 <sup>[70]</sup>.



Los límites de la ecuación [65] son estos:

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \sigma = K \cdot t^{1/2} \quad \text{y} \quad \lim_{\tau \rightarrow 0} \sigma = 0$$

Puesto que K es una constante, la verdadera variable que explica para un vidrio determinado la variación de su resistencia con el tiempo es el *tiempo de relajación*  $\tau$  [1]. A temperaturas de tratamiento para las que la viscosidad del vidrio no permite una relajación de tensiones importante ( $\tau$  grandes o  $t \ll \tau$ ) se aprecia un aumento de la resistencia con el tiempo. Si  $\tau$  es infinito se observará una variación lineal de la resistencia frente al  $t^{1/2}$  (lo que tiende a suceder a 360 °C en ambos vidrios), mientras que a temperaturas altas el tiempo de relajación resulta pequeño, por lo que nos encontramos con un aumento de la resistencia hasta un máximo y luego un descenso, como se puede observar en las figuras anteriormente expuestas.

#### 1.4.2. Microdureza Knoop

En la representación de la variación de la microdureza con respecto al tiempo de tratamiento en KNO<sub>3</sub> (figuras 49-55 y 69-75) se observa un aumento de esta hasta un máximo y un posterior descenso, incluso en valores por debajo del inicial para cada vidrio. Esto último es lo que en teoría se debería esperar, pues al aumentar el contenido en K<sub>2</sub>O en la superficie del vidrio, tendría que disminuir la microdureza debido a que con el aumento de la polarizabilidad de los iones disminuye la microdureza según Aisworth, 1954<sup>[41]</sup>, corroborado por Weyl, 1962<sup>[71]</sup>. No obstante, los resultados experimentales demuestran que las tensiones a compresión contrarrestan ese efecto y pueden aumentar la microdureza, como se aprecia a bajas temperaturas y tiempos cortos de tratamiento. Ahora bien, para altas temperaturas sí se produce ese descenso de microdureza al incrementarse la cantidad de potasio en el vidrio, por la relajación de las tensiones a compresión inducidas. Esto es importante pues a mayor dureza, mayor protección de la capa intercambiada y, por lo tanto, mayor estabilidad y durabilidad del intercambio.

A continuación se presenta un resumen de las medidas de microdureza Knoop del vidrio 1 tratado en nitrato potásico fundido en el intervalo de temperaturas 400 °C-480 °C con tiempos de tratamiento entre 1 y 24 horas en la Figura 95. En la Figura 96 se puede ver la comparativa de resultados de microdureza Knoop para tratamientos del vidrio 1 en nitrato potásico a temperaturas bajas y largos tiempos de tratamiento.

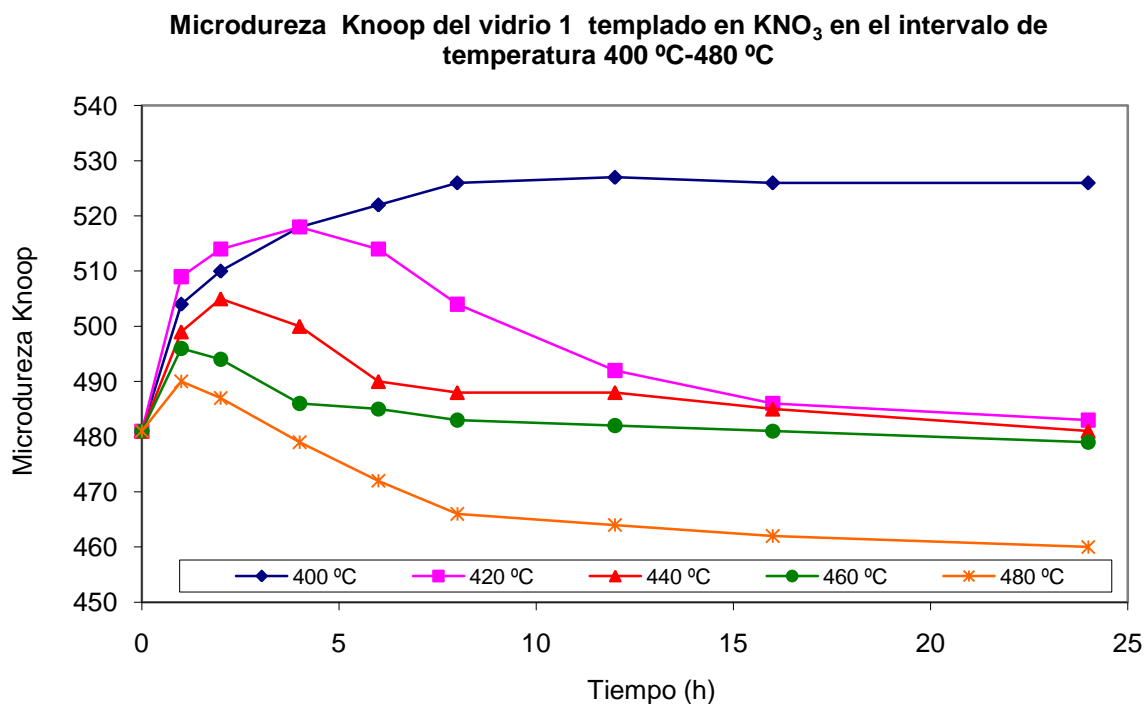


Figura 95. Gráfica que representa la microdureza Knoop para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  entre 400 °C y 480 °C durante un tiempo de entre 1 y 24 horas.

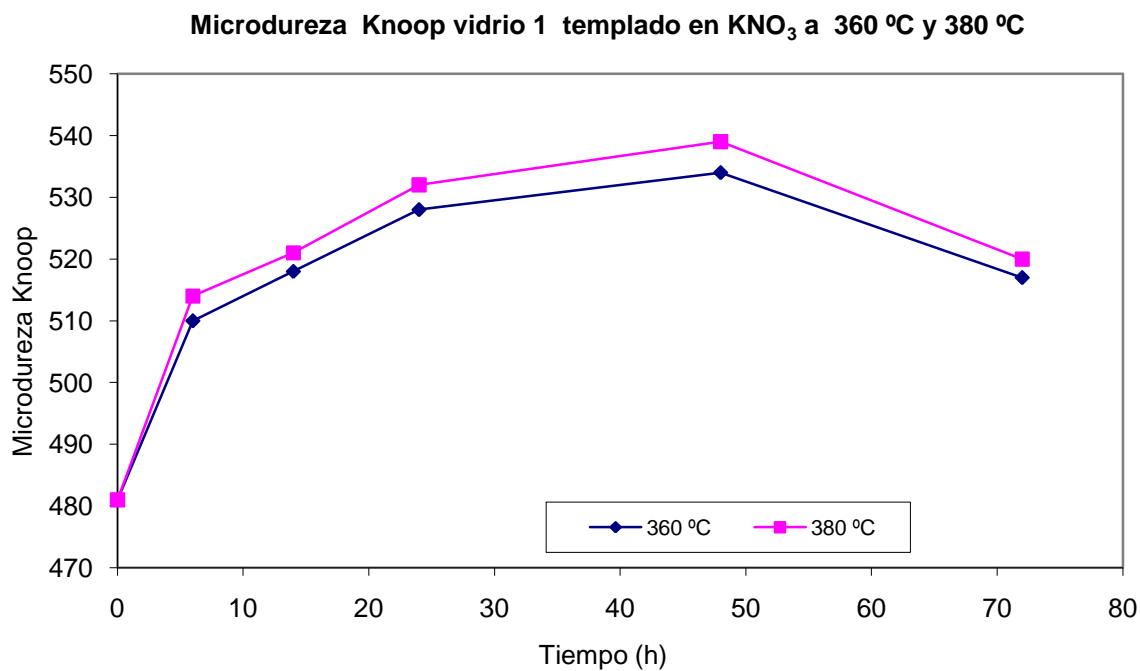


Figura 96. Gráfica que representa la media de microdureza Knoop para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  a 360 °C y 380 °C durante un tiempo entre 6 y 72 horas.

Para el vidrio 2 sometido a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  el comportamiento es similar. A modo de resumen de las figuras 69 a 75, en las figuras 97 y 98 se representan conjuntamente los datos de microdureza Knoop para cada temperatura y tiempo de tratamiento. Para una mayor claridad, la primera (Figura 97) comprende los tiempos de

tratamiento entre 0 y 12 horas y la segunda (Figura 98) los tiempos de tratamiento entre 12 y 72 horas.

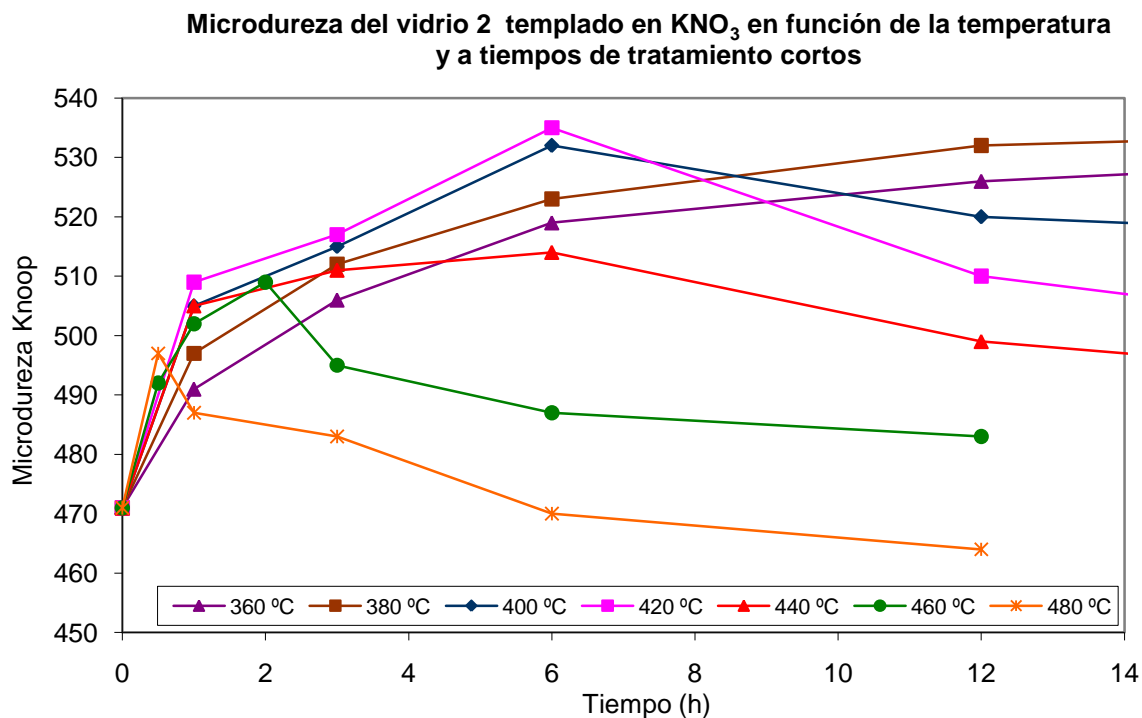


Figura 97. Representación gráfica de la microdureza Knoop para las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  a temperaturas entre 360 °C y 480 °C con tiempos de tratamiento entre 0 y 12 horas.

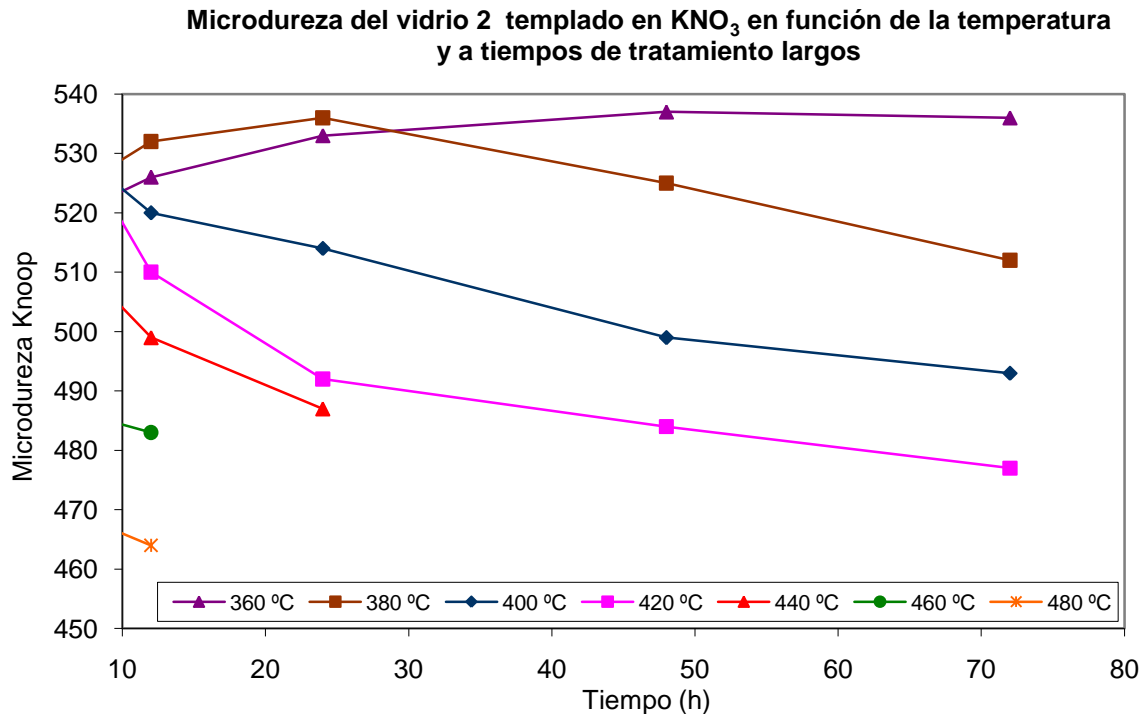


Figura 98. Representación gráfica de la microdureza Knoop para las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  a temperaturas entre 360 °C y 480 °C con tiempos de tratamiento entre 12 y 72 horas.

En las figuras 99 a 105 se presenta una comparativa de la resistencia a flexión y la microdureza Knoop para los tratamientos de intercambio iónico en nitrato potásico en los dos vidrios estudiados. Se puede observar claramente la influencia de las tensiones a compresión en la resistencia a flexión y cómo influyen a su vez en la microdureza Knoop del vidrio.

A temperaturas bajas y mayor tiempo de relajación, la microdureza Knoop aumenta durante un período mayor de tiempo de tratamiento, mientras que para temperaturas más altas disminuye más rápidamente. Cuando las tensiones de compresión se relajan más fácilmente la microdureza disminuye a tiempos menores y más rápidamente, ya que no son capaces de contrarrestar el aumento de concentración del potasio en la superficie del vidrio.

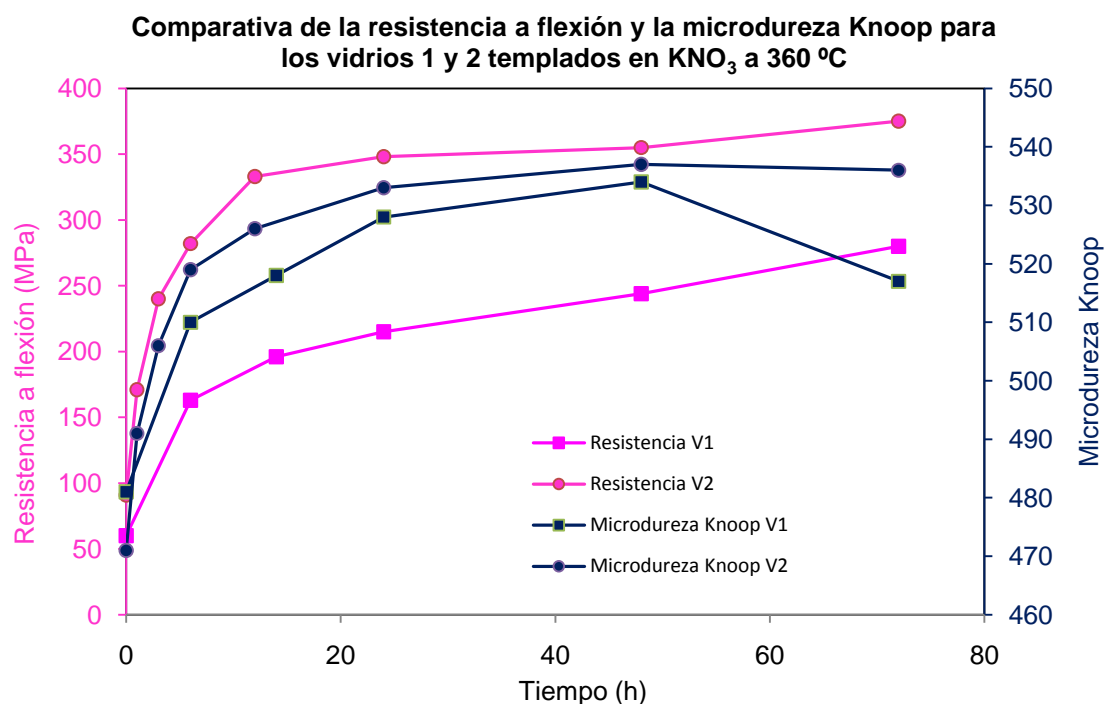


Figura 99. Representación de la comparativa de la resistencia a flexión (MPa) y la microdureza Knoop para las muestras de los vidrios 1 y 2 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  con respecto al tiempo de tratamiento (h) para una temperatura de trabajo de 360 °C.

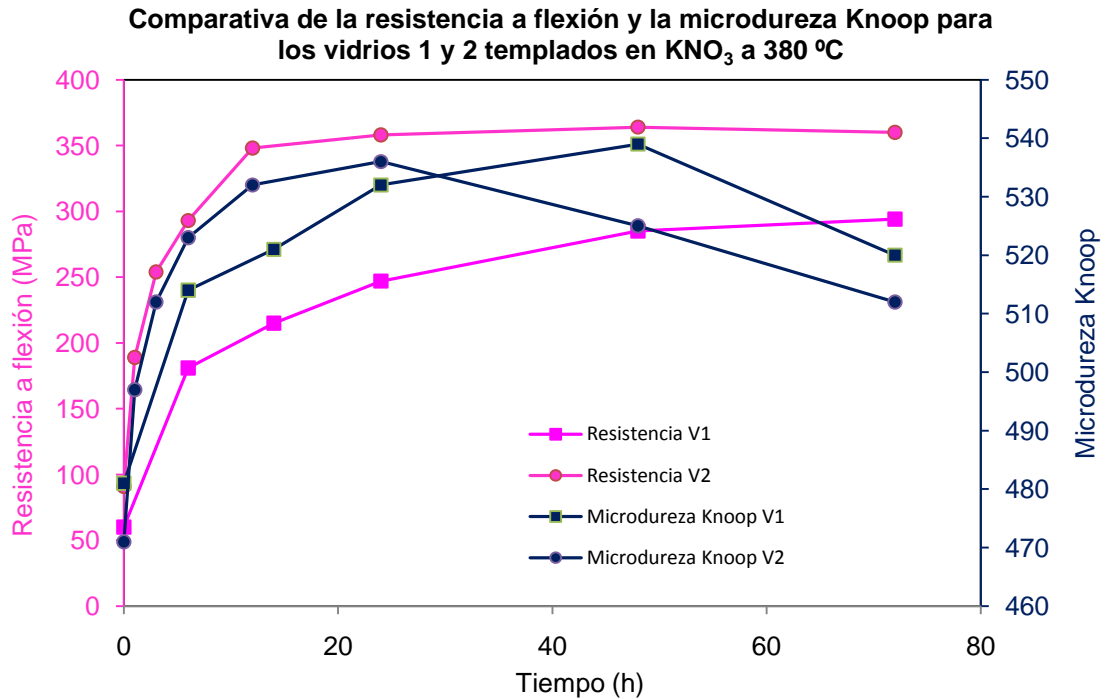


Figura 100. Representación de la comparativa de la resistencia a flexión (MPa) y la microdureza Knoop para las muestras de los vidrios 1 y 2 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  con respecto al tiempo de tratamiento (h) para una temperatura de trabajo de 380 °C.

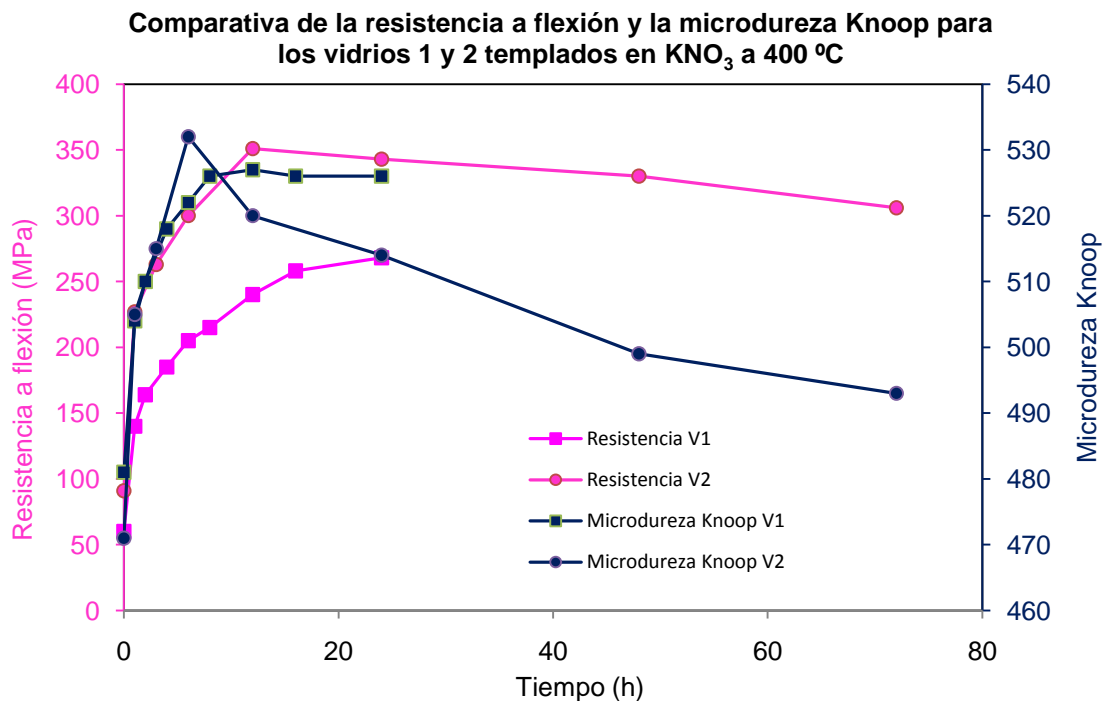


Figura 101. Representación de la comparativa de la resistencia a flexión (MPa) y la microdureza Knoop para las muestras de los vidrios 1 y 2 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  con respecto al tiempo de tratamiento (h) para una temperatura de trabajo de 400 °C.

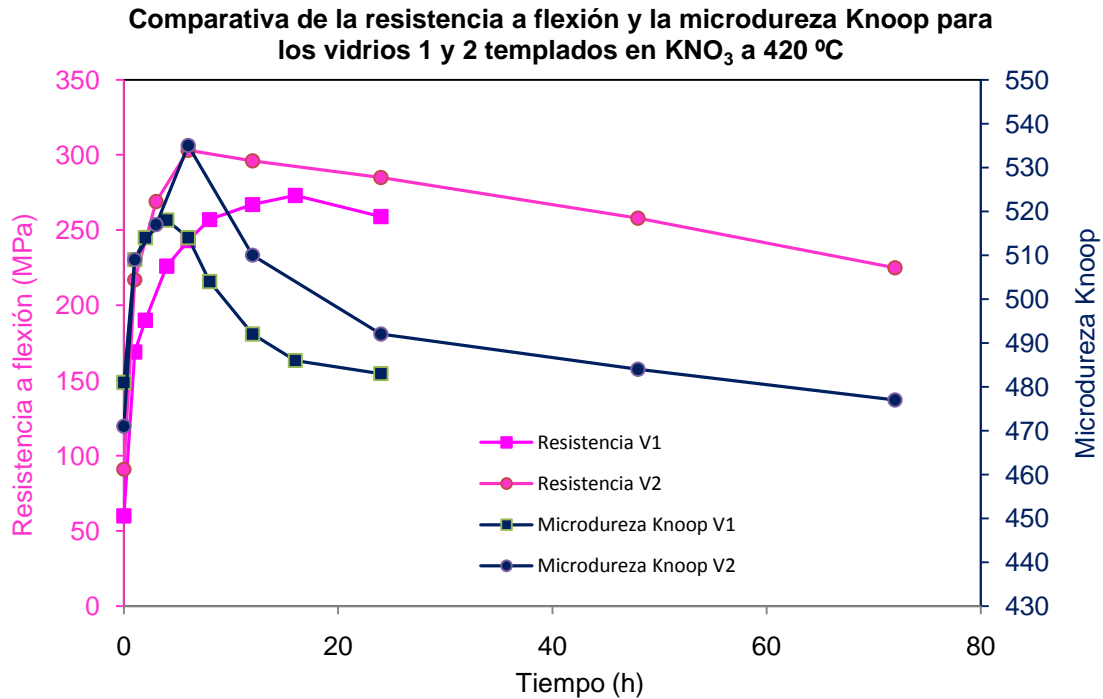


Figura 102. Representación de la comparativa de la resistencia a flexión (MPa) y la microdureza Knoop para las muestras de los vidrios 1 y 2 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  con respecto al tiempo de tratamiento (h) para una temperatura de trabajo de 420 °C.

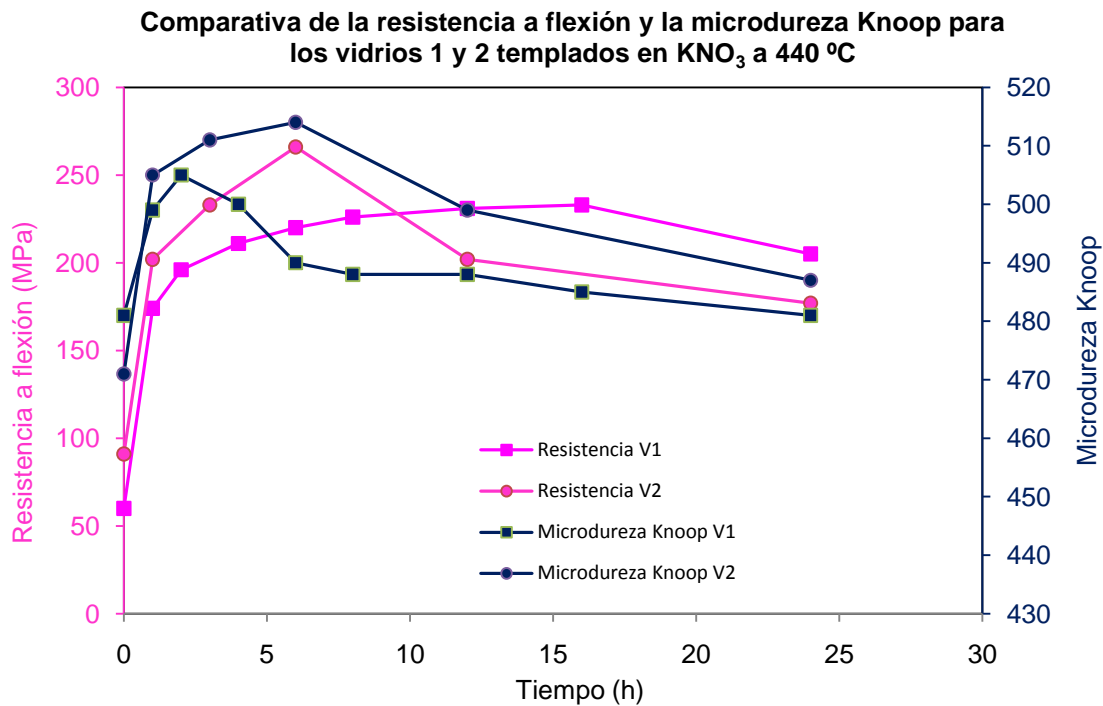


Figura 103. Representación de la comparativa de la resistencia a flexión (MPa) y la microdureza Knoop para las muestras de los vidrios 1 y 2 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  con respecto al tiempo de tratamiento (h) para una temperatura de trabajo de 440 °C.

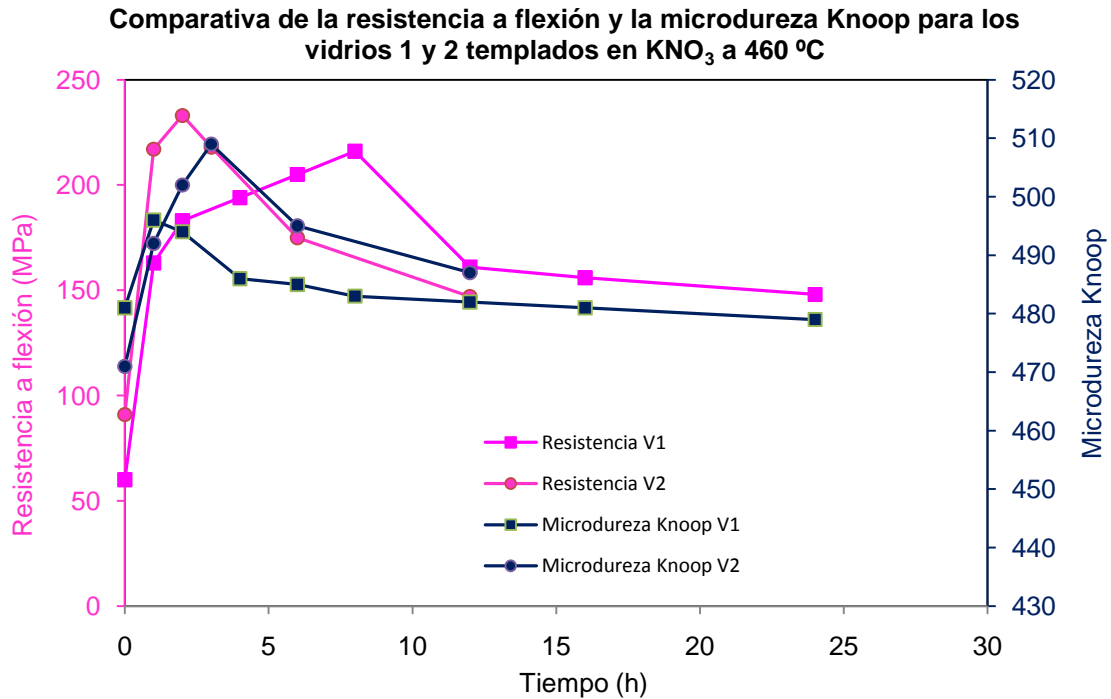


Figura 104. Representación de la comparativa de la resistencia a flexión (MPa) y la microdureza Knoop para las muestras de los vidrios 1 y 2 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  con respecto al tiempo de tratamiento (h) para una temperatura de trabajo de 460 °C.

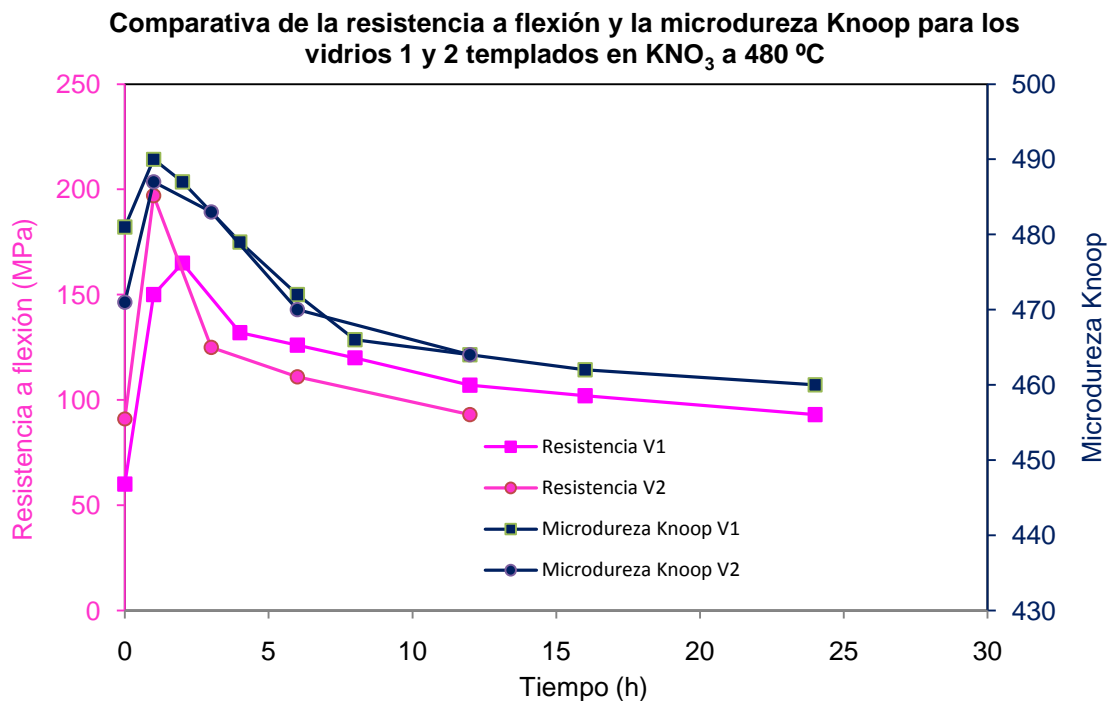


Figura 105. Representación de la comparativa de la resistencia a flexión (MPa) y la microdureza Knoop para las muestras de los vidrios 1 y 2 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  con respecto al tiempo de tratamiento (h) para una temperatura de trabajo de 480 °C.

### 1.4.3. Módulo de Young

El módulo de Young se ve afectado también con el intercambio iónico. Se eleva su valor con el aumento de la tensión a compresión que confiere al material mayor resistencia a flexión y baja cuando esta disminuye. Así se puede observar en la comparativa que se presenta en las figuras 106 a 112 para las muestras de los vidrios 1 y 2 que han sido sometidas a intercambio iónico en nitrato potásico. Además, la adición de óxidos binarios a un vidrio binario de silicato produce un aumento del módulo de Young, hecho que no solo se debe a que la entrada de iones de potasio determina la unión entre oxígenos no puente (que resultará tanto más rígida cuanto mayor sea la intensidad y el volumen del catión) sino también a que al rellenar los huecos intersticiales de la red vítrea, dificulta el movimiento angular de los enlaces Si-O-Si y, por lo tanto, la deformación reticular. El aumento de la rigidez estructural influye al mismo tiempo en la resistencia de manera que al aumentar el módulo de Young aumenta la resistencia a flexión del vidrio.

El valor del módulo de Young determinado corresponde, según el método de trabajo empleado, a un valor global para cada muestra analizada. Sin embargo cabe suponer que en la superficie del vidrio este valor es muy superior y desciende gradualmente a medida que las tensiones de compresión disminuyen.

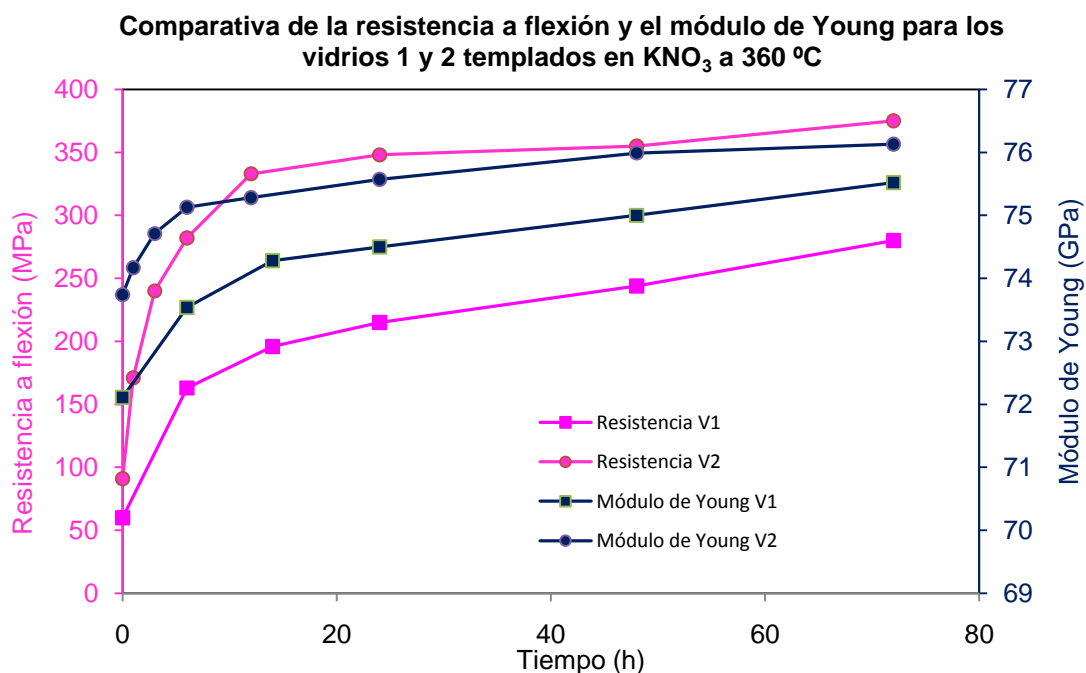


Figura 106. Representación de la comparativa de la resistencia a flexión (MPa) y el módulo de Young (GPa) para las muestras de los vidrios 1 y 2 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  con respecto al tiempo de tratamiento (h) para una temperatura de trabajo de 360 °C.



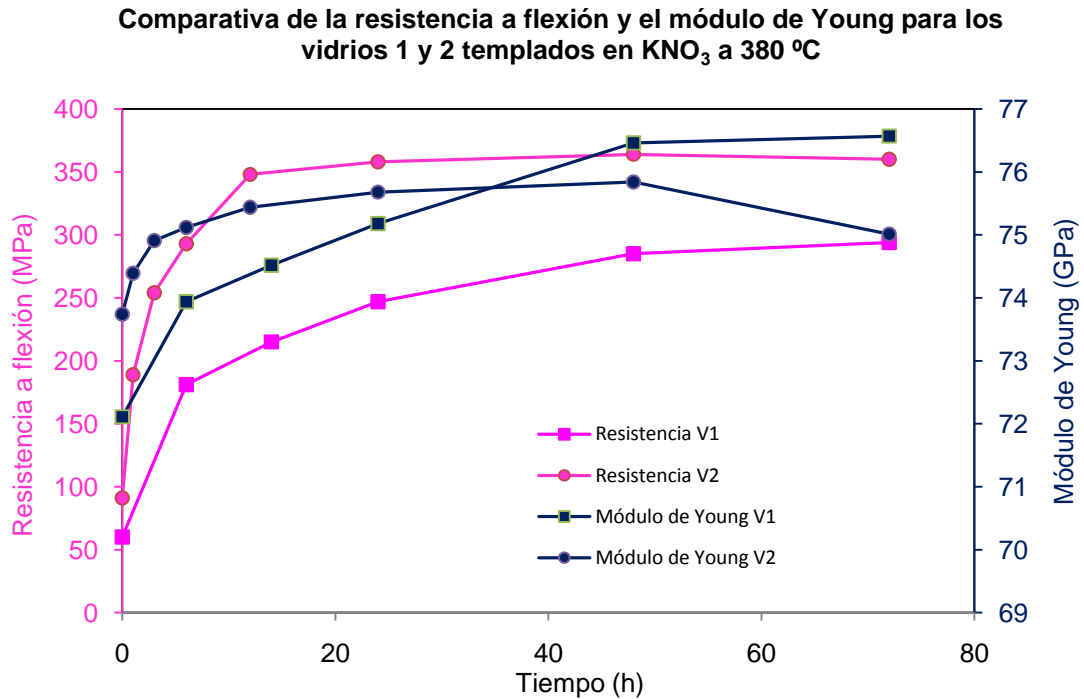


Figura 107. Representación de la comparativa de la resistencia a flexión (MPa) y el módulo de Young (GPa) para las muestras de los vidrios 1 y 2 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  con respecto al tiempo de tratamiento (h) para una temperatura de trabajo de 380 °C.

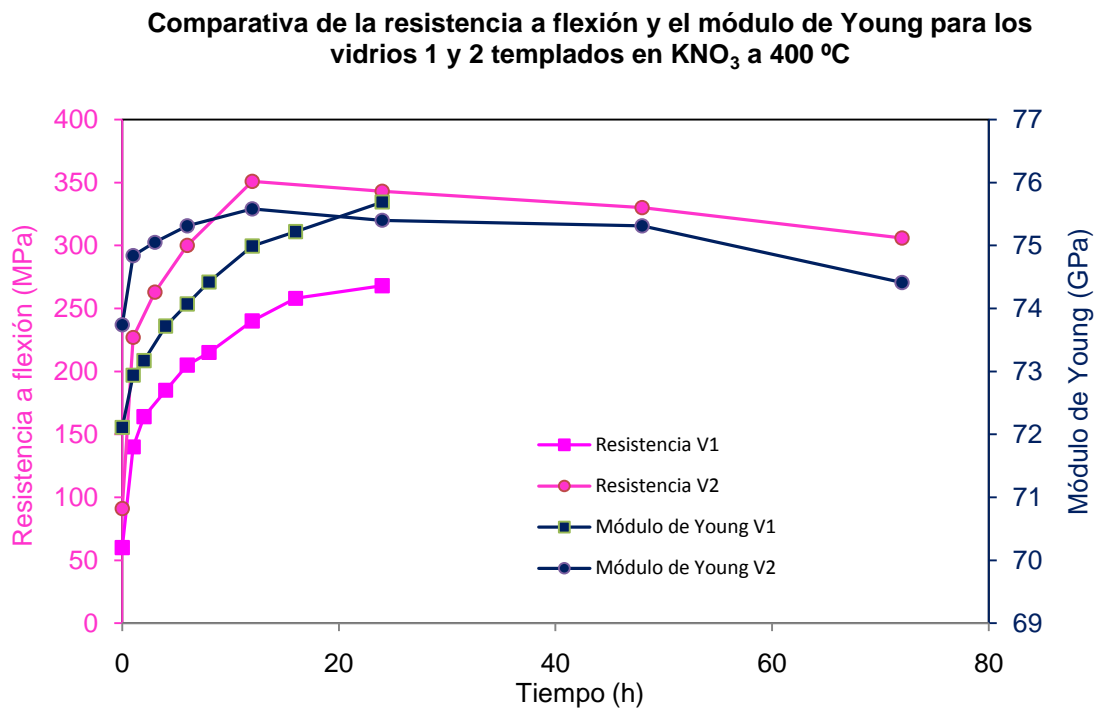


Figura 108. Representación de la comparativa de la resistencia a flexión (MPa) y el módulo de Young (GPa) para las muestras de los vidrios 1 y 2 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  con respecto al tiempo de tratamiento (h) para una temperatura de trabajo de 400 °C.

**Comparativa de la resistencia a flexión y el módulo de Young para los vidrios 1 y 2 templados en  $\text{KNO}_3$  a 420 °C**

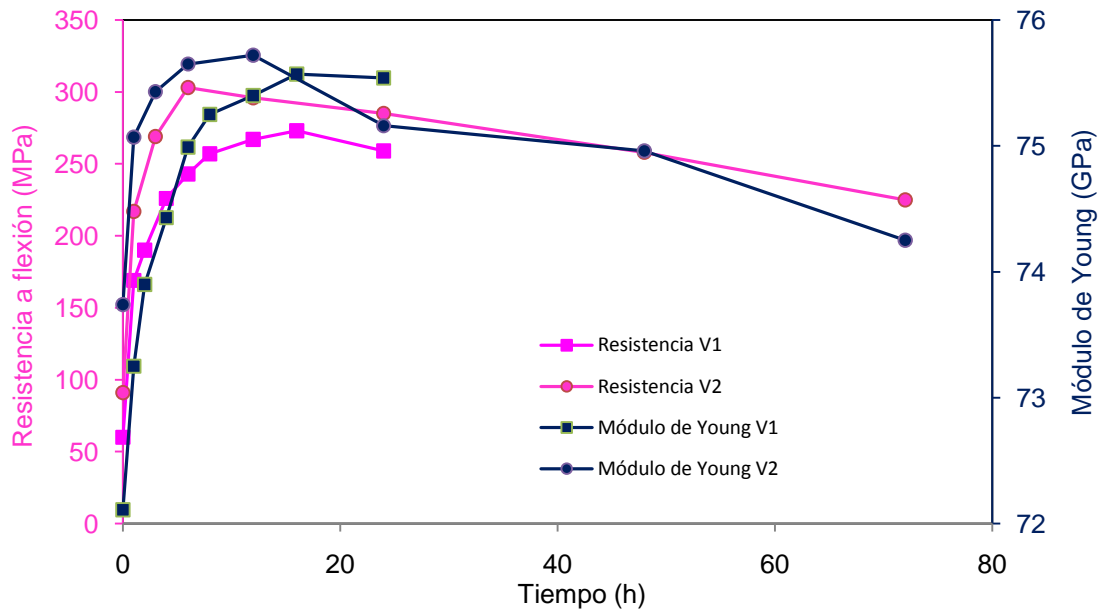


Figura 109. Representación de la comparativa de la resistencia a flexión (MPa) y el módulo de Young (GPa) para las muestras de los vidrios 1 y 2 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  con respecto al tiempo de tratamiento (h) para una temperatura de trabajo de 420 °C.

**Comparativa de la resistencia a flexión y el módulo de Young para los vidrios 1 y 2 templados en  $\text{KNO}_3$  a 440 °C**

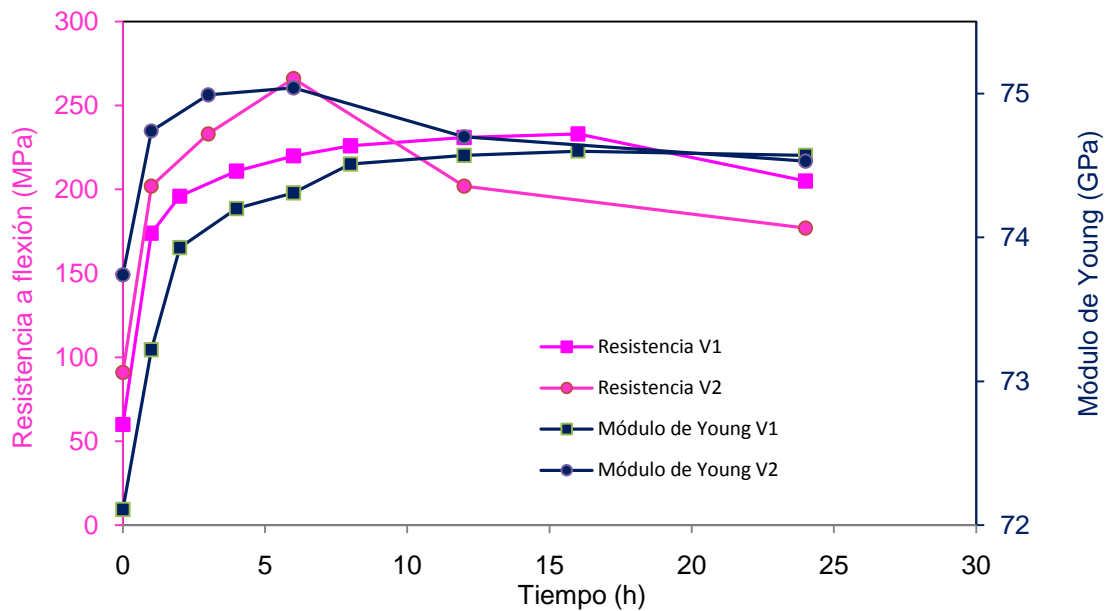


Figura 110. Representación de la comparativa de la resistencia a flexión (MPa) y el módulo de Young (GPa) para las muestras de los vidrios 1 y 2 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  con respecto al tiempo de tratamiento (h) para una temperatura de trabajo de 440 °C.

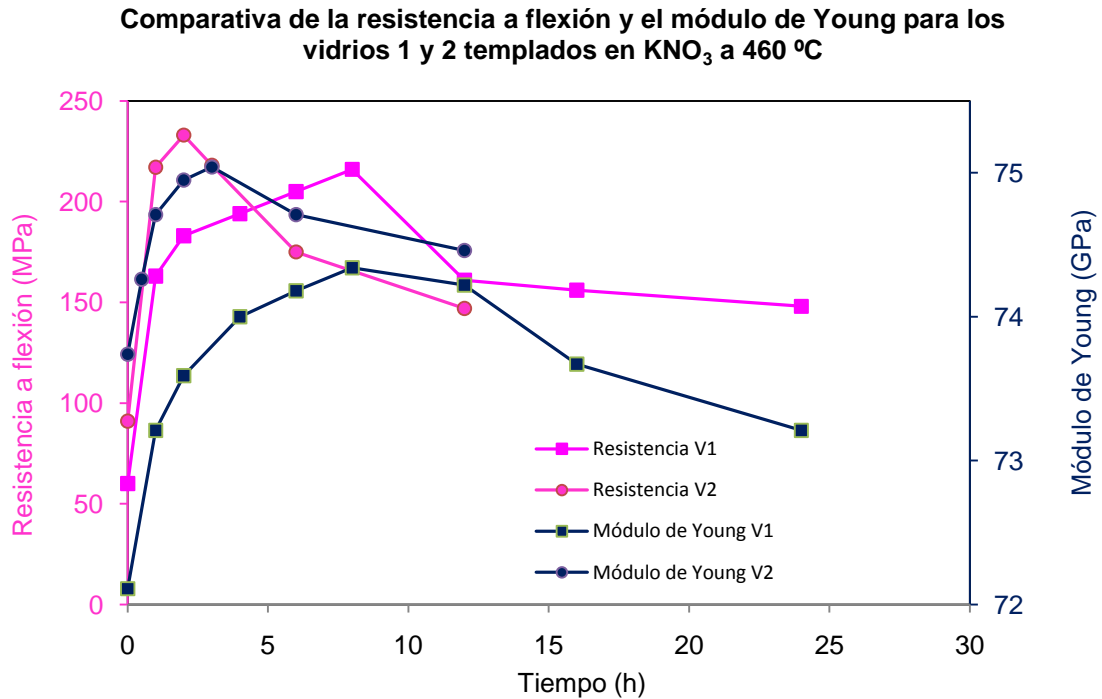


Figura 111. Representación de la comparativa de la resistencia a flexión (MPa) y el módulo de Young (GPa) para las muestras de los vidrios 1 y 2 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  con respecto al tiempo de tratamiento (h) para una temperatura de trabajo de 460 °C.

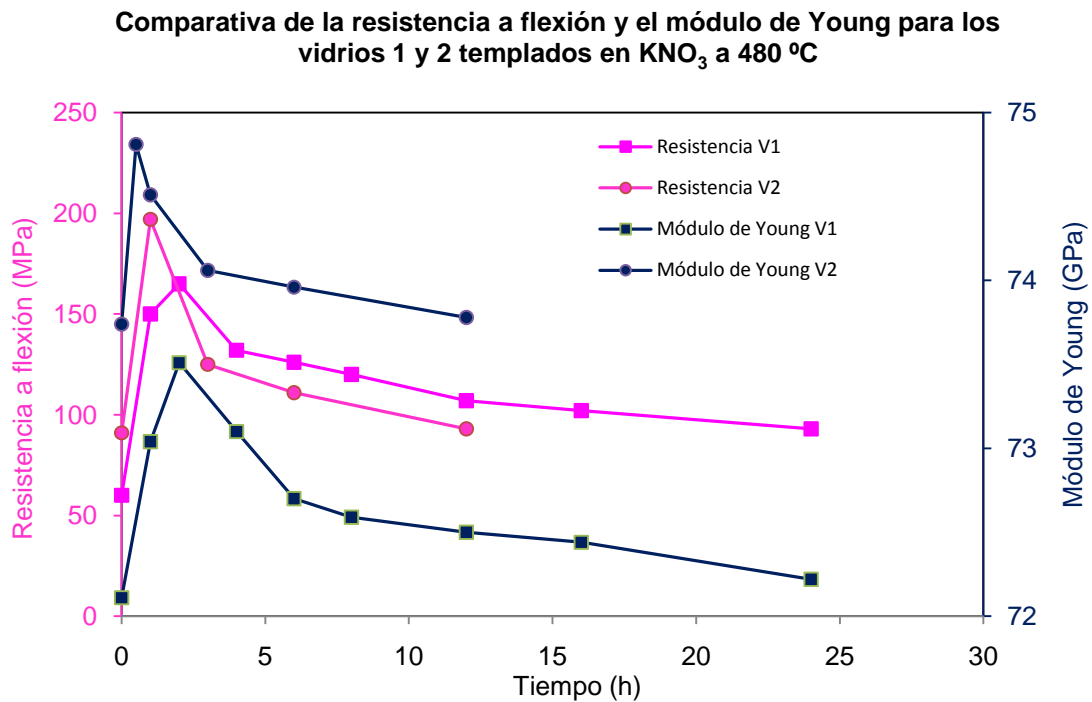


Figura 112. Representación de la comparativa de la resistencia a flexión (MPa) y el módulo de Young (GPa) para las muestras de los vidrios 1 y 2 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  con respecto al tiempo de tratamiento (h) para una temperatura de trabajo de 480 °C.

#### 1.4.4. Penetración iónica

Teniendo en cuenta la cinética de difusión, se representa la penetración iónica en función de la raíz cuadrada del tiempo de tratamiento en minutos en las figuras 113 y 114 para las muestras de los vidrios 1 y 2, respectivamente, que han sido sometidas a tratamientos de intercambio iónico en nitrato potásico. Como se puede observar, la penetración varía linealmente en ambos vidrios con la raíz cuadrada del tiempo en minutos para cada temperatura de trabajo.

Por otra parte, la penetración iónica es similar en ambos vidrios para un mismo tiempo y temperatura de tratamiento, como se puede ver en la Figura 115, en la cual se representan, con independencia del vidrio estudiado, todos los valores de penetración iónica obtenidos en función de la raíz cuadrada del tiempo de tratamiento en minutos para cada temperatura de trabajo. Se constata que siguen la misma tendencia lineal y, por lo tanto, se puede considerar que la penetración iónica es independiente del vidrio sódico-cálcico de composición similar tratado, a diferencia de lo que ocurre con sus propiedades mecánicas. Por tanto, para vidrios sódico-cálcicos de composición similar, al ser sometidos a un proceso de intercambio iónico en nitrato potásico, la penetración iónica es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo de penetración en minutos y, en principio independiente del vidrio considerado.

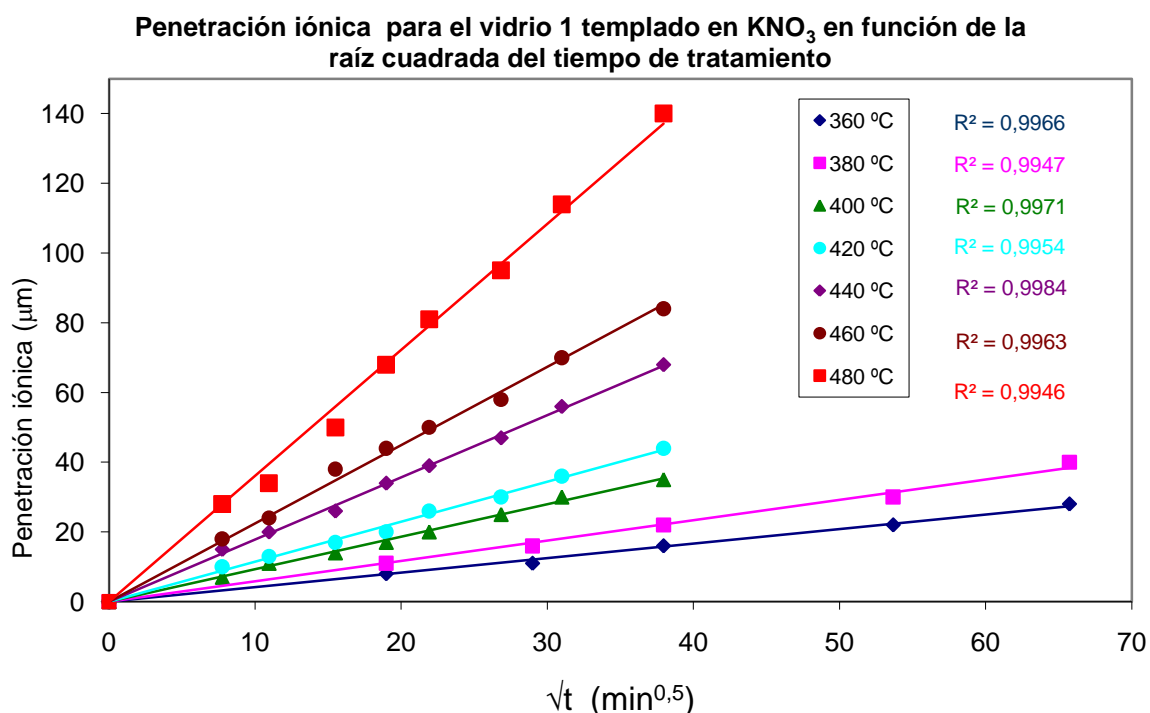


Figura 113. Representación, para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$ , de la penetración iónica ( $\mu\text{m}$ ) en función de la raíz cuadrada del tiempo de tratamiento ( $\text{min}^{0,5}$ ) para cada temperatura de trabajo. Se presenta un análisis lineal con sus coeficientes de regresión.

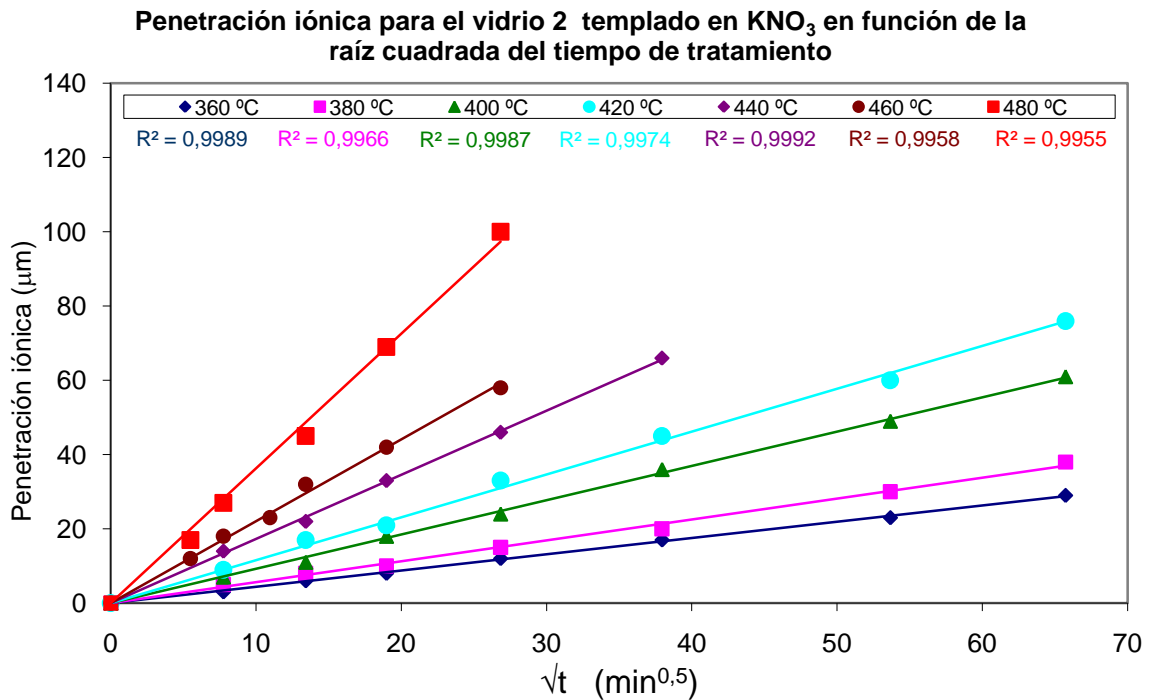


Figura 114. Representación, para las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en KNO<sub>3</sub>, de la penetración iónica ( $\mu\text{m}$ ) en función de la raíz cuadrada del tiempo de tratamiento ( $\text{min}^{0,5}$ ) para cada temperatura de trabajo. Se presenta un análisis lineal con sus coeficientes de regresión.

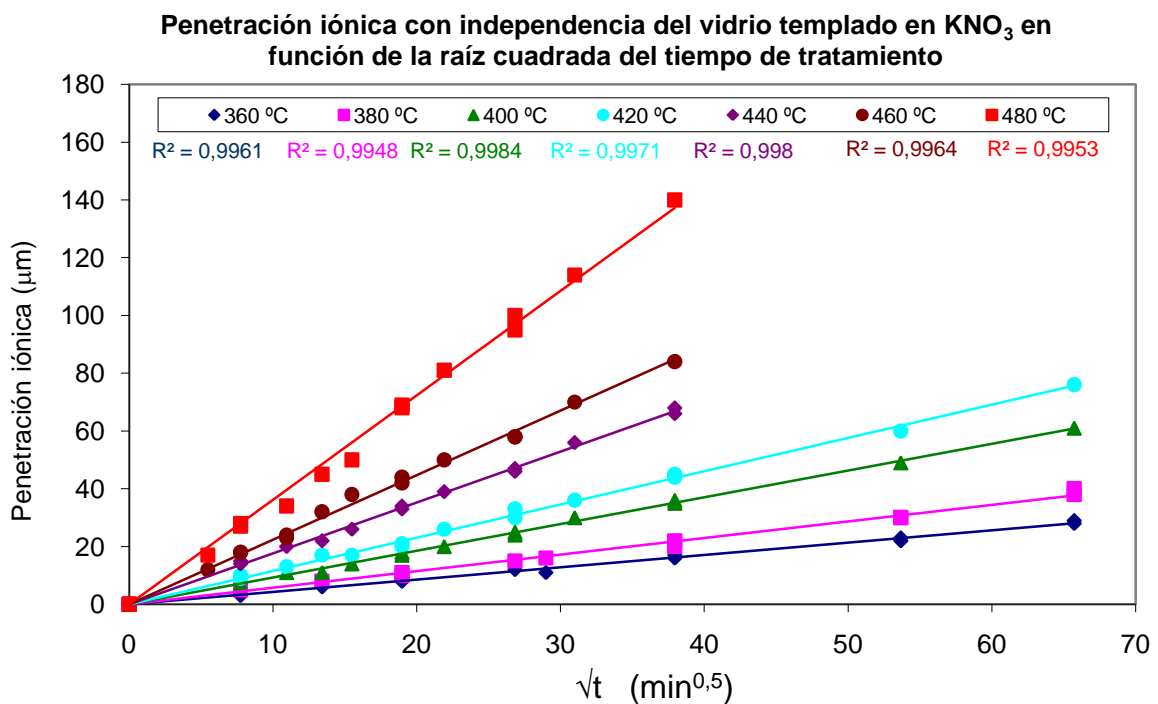


Figura 115. Representación, con independencia del vidrio templado en KNO<sub>3</sub>, de la penetración iónica ( $\mu\text{m}$ ) en función de la raíz cuadrada del tiempo de tratamiento ( $\text{min}^{0,5}$ ) para cada temperatura de trabajo. Se presenta un análisis lineal con sus coeficientes de regresión.

### 1.4.5. Capa a compresión

Con el espesor de la capa a compresión a la que queda sometida la superficie del vidrio tratado en nitrato potásico sucede lo mismo que con la penetración iónica, se obtiene una dependencia lineal entre el espesor y la raíz cuadrada del tiempo de tratamiento en minutos, como se muestra en las figuras 116 y 117. Además, este espesor también es independiente del vidrio tratado, como se puede observar en la Figura 118, en la cual se representa el espesor de capa sometida a compresión en función de la raíz cuadrada del tiempo de tratamiento y con independencia del vidrio estudiado. Puede verse que siguen una misma tendencia lineal.

Lo que sí es diferente entre un vidrio y otro es la intensidad de las tensiones de compresión introducidas, debido al diferente tiempo de relajamiento, y eso explica la diferencia entre la caída de la resistencia a flexión entre uno y otro con el aumento de la temperatura y el tiempo de tratamiento.

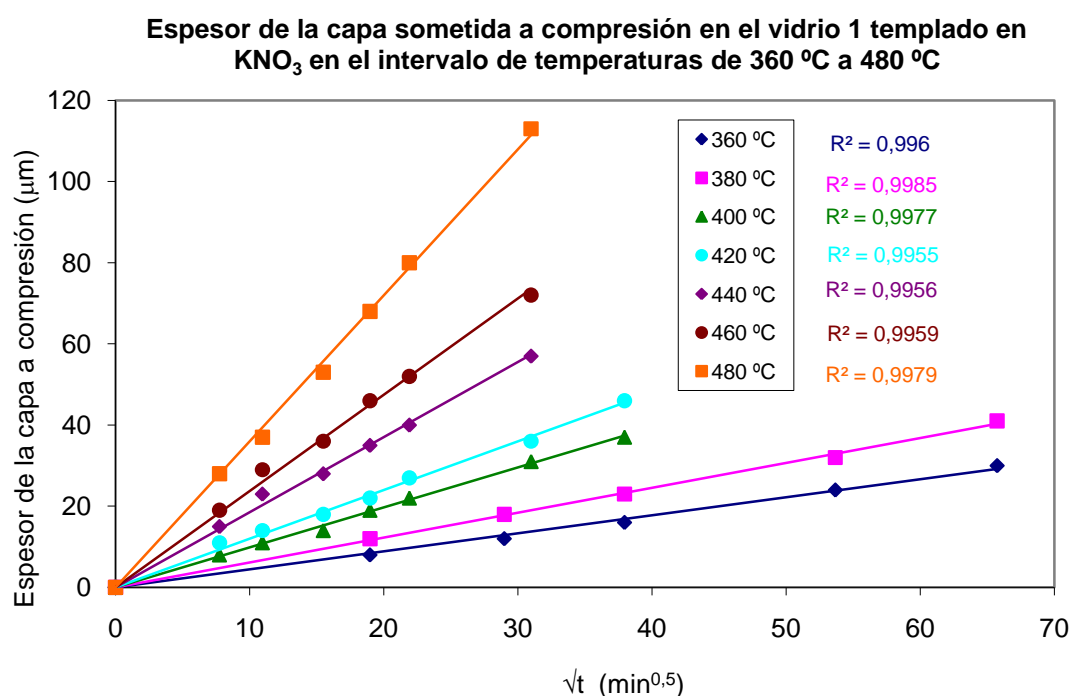


Figura 116. Representación, para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$ , del espesor de la capa sometida a compresión ( $\mu\text{m}$ ) en función de la raíz cuadrada del tiempo de tratamiento ( $\text{min}^{0.5}$ ) para cada temperatura de trabajo. Se presenta un análisis lineal con sus coeficientes de regresión.

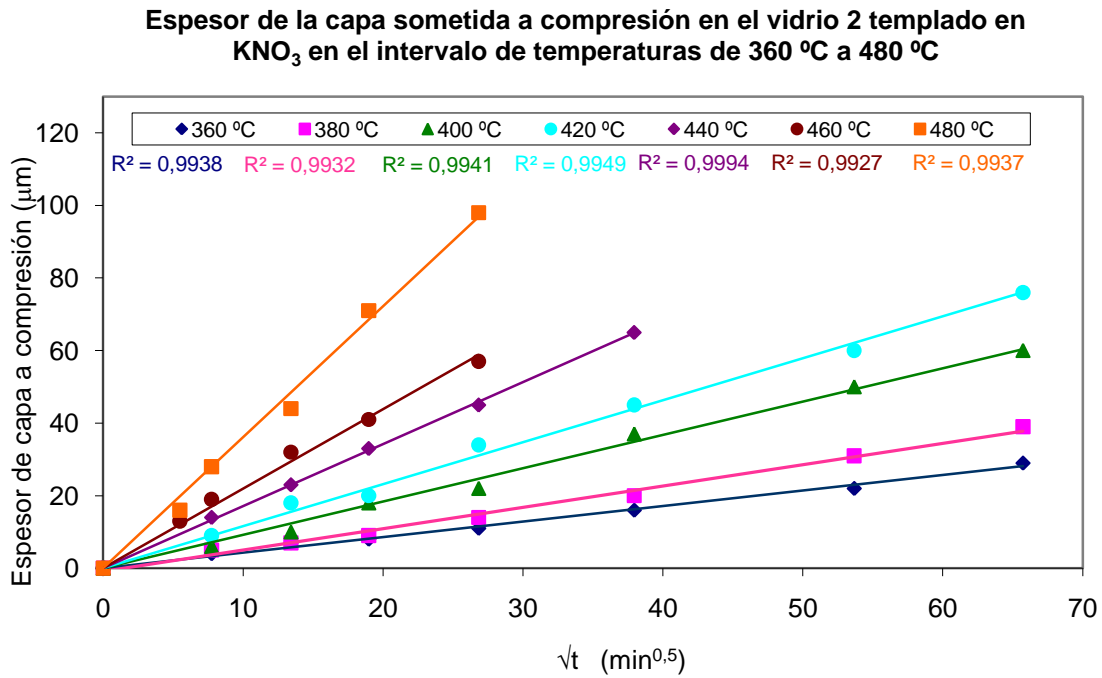


Figura 117. Representación, para las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$ , del espesor de la capa sometida a compresión ( $\mu\text{m}$ ) en función de la raíz cuadrada del tiempo de tratamiento ( $\text{min}^{0.5}$ ) para cada temperatura de trabajo. Se presenta un análisis lineal con sus coeficientes de regresión.

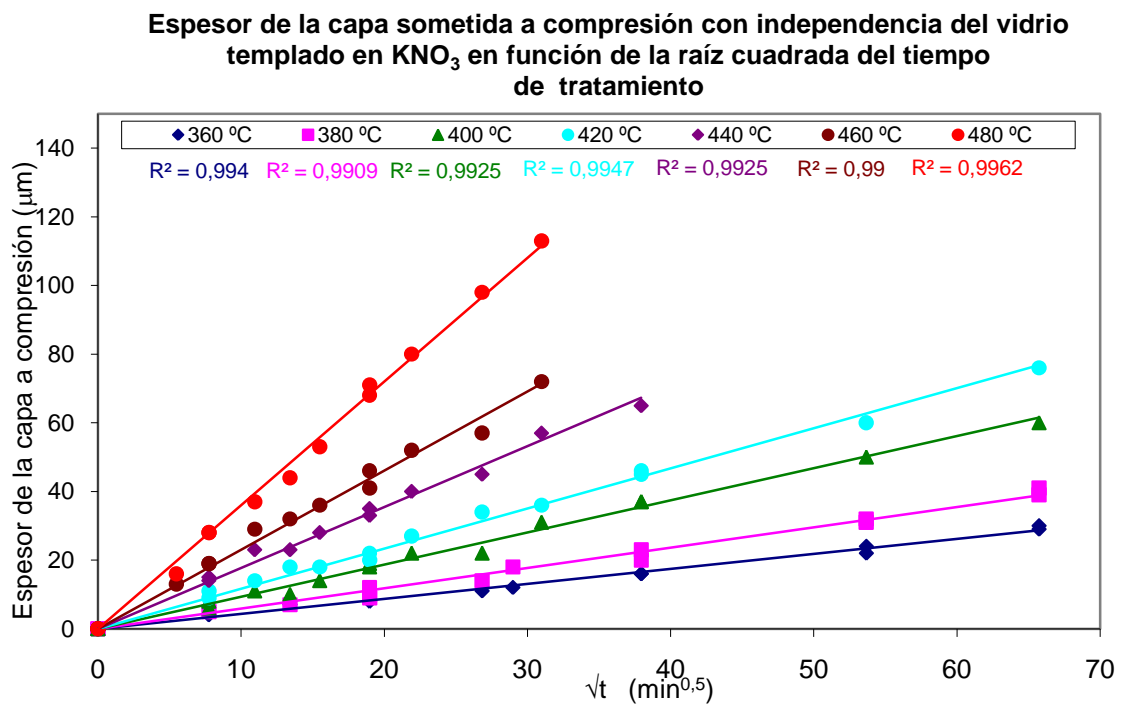


Figura 118. Representación, con independencia del vidrio templado en  $\text{KNO}_3$ , del espesor de la capa a compresión ( $\mu\text{m}$ ) en función de la raíz cuadrada del tiempo de tratamiento ( $\text{min}^{0.5}$ ) para cada temperatura de trabajo. Se presenta un análisis lineal con sus coeficientes de regresión.

Se comprueba que existe una relación lineal entre el valor de la penetración iónica y el espesor de la capa sometida a compresión para el mismo vidrio tratado por intercambio iónico en nitrato potásico en el intervalo de temperaturas estudiado (360 °C-480 °C), lo que permite, conociendo uno de los valores, determinar el otro.

Asimismo, se comprueba que el espesor de la capa a compresión es prácticamente igual al valor de la penetración iónica para cada experimento de templado químico realizado en las mismas condiciones de tiempo y temperatura. Como muestra se presentan las figuras 119 y 120, que exponen la relación entre la capa sometida a compresión y la penetración iónica para las muestras del vidrio 1 y 2 respectivamente, tratadas por intercambio iónico en nitrato potásico.

De esta forma se demuestra que el espesor de la capa que se somete a compresión en el intervalo de temperaturas estudiado es independiente del vidrio sódico-cálcico tratado químicamente y se puede considerar igual a la penetración iónica. Lo que no tiene por qué ser igual entre un vidrio y otro es la intensidad de las tensiones introducidas, lo que implica la posibilidad de existencia de diferentes propiedades mecánicas, como se produce entre el vidrio 1 y el vidrio 2, debido al diferente tiempo de relajación entre uno y otro.



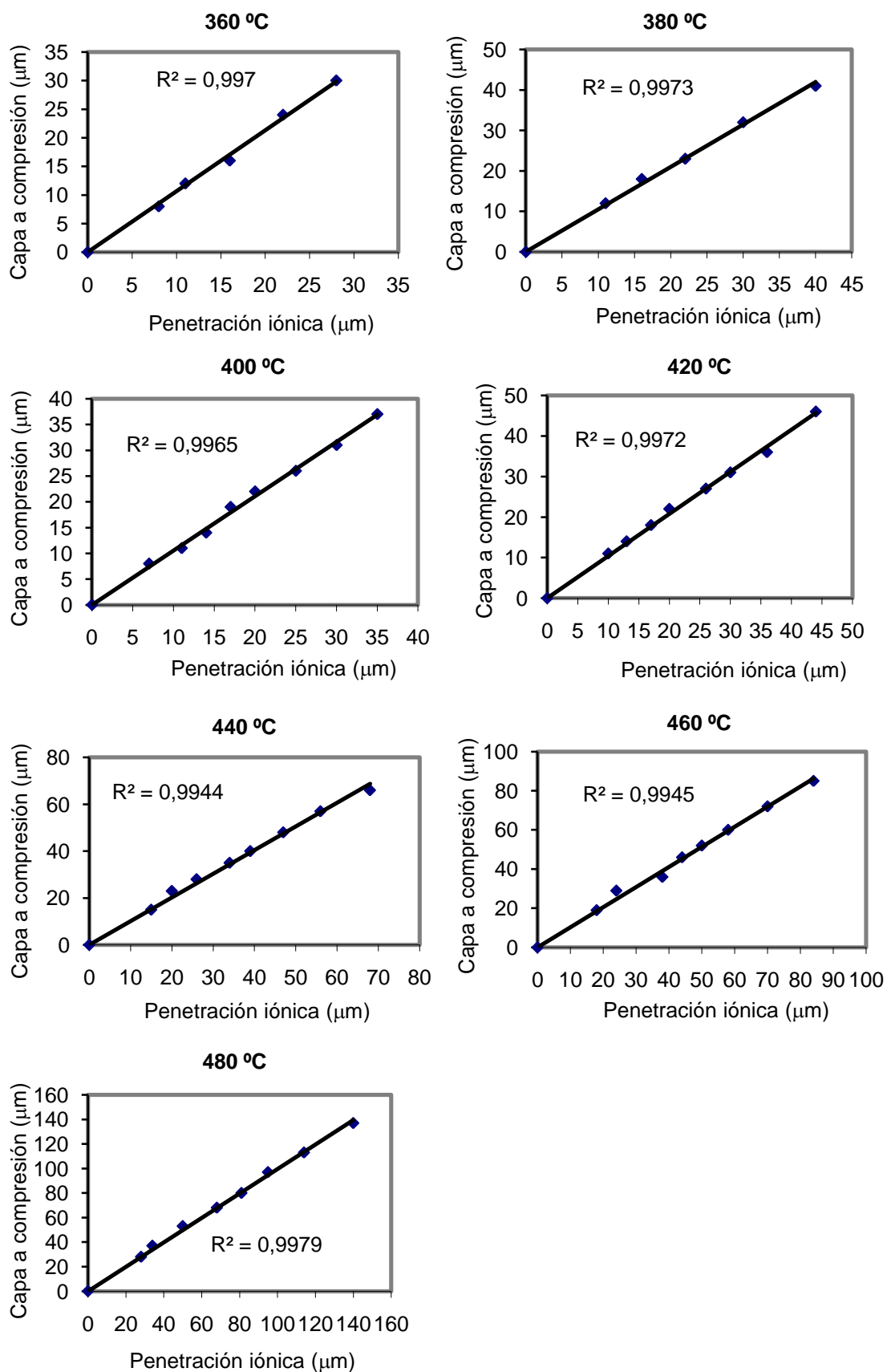


Figura 119. Relación entre la penetración iónica ( $\mu\text{m}$ ) y el espesor de la capa sometida a compresión ( $\mu\text{m}$ ) para las muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  en el intervalo de temperaturas comprendido entre 360 °C y 480 °C.

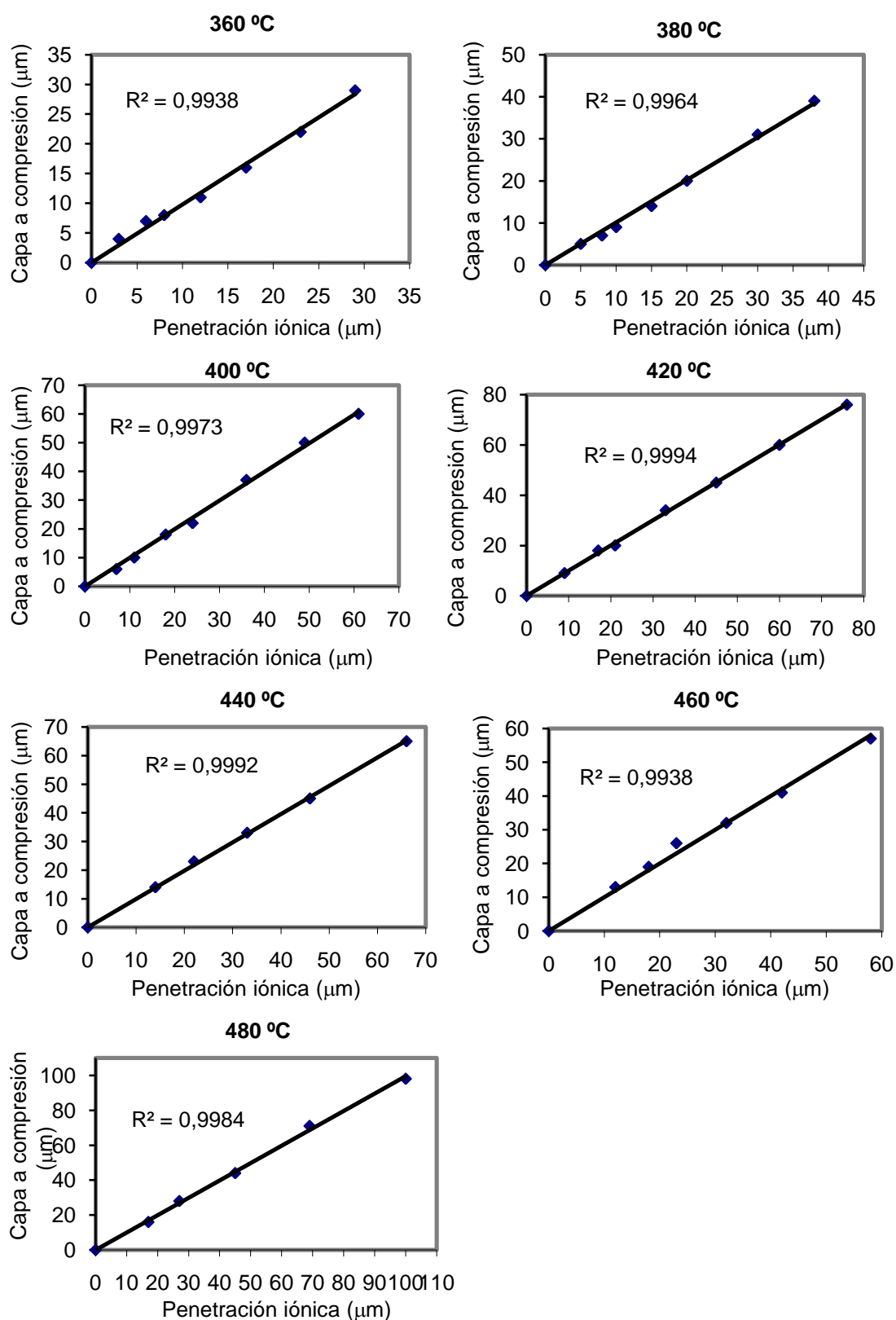


Figura 120. Relación entre la penetración iónica ( $\mu\text{m}$ ) y el espesor de la capa sometida a compresión ( $\mu\text{m}$ ) para las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  en el intervalo de temperaturas comprendido entre 360 °C y 480 °C.

## 1.5. PRETRATAMIENTOS

En este apartado veremos como el vidrio 2 fue sometido a tres tipos de pretratamientos con la finalidad de ver la influencia de estos sobre su resistencia a flexión una vez realizado el tratamiento de intercambio iónico en nitrato potásico.

El primer pretratamiento escogido es un templado en nitrato sódico. El vidrio se introduce en el seno de un baño de nitrato sódico a 400 °C durante 6 horas para, una vez enfriado, lavado y secado, tratarlo en un baño de nitrato potásico fundido. Para efectuar este pretratamiento nos basamos en las patentes consultadas, US 3287201 <sup>[P5]</sup>, US 3798013 <sup>[P41]</sup>, US 4671814 <sup>[P43]</sup>, ES 405225 <sup>[P51]</sup>, US 3853674 <sup>[P52]</sup>, US 4846868 <sup>[P53]</sup> y US 4859636 <sup>[P54]</sup>.

El segundo es un recocido previo del vidrio al tratamiento en nitrato potásico fundido. El objetivo es eliminar posibles tensiones y ver cómo afectan a un templado químico posterior.

El tercer y último pretratamiento consiste en la inmersión de las probetas de vidrio en una disolución de HCl 1N durante diferentes tiempos para provocar un intercambio entre los protones de la disolución y algún ión alcalino en la superficie del vidrio. Para la realización de estos ensayos nos hemos basado en la bibliografía consultada <sup>[1]</sup> [44] [66].

### 1.5.1. Pretratamiento en baño de nitrato sódico

Se realiza un templado de las muestras del vidrio 2 en un baño de nitrato sódico al 99%. El tratamiento escogido es de 6 horas a 420 °C. Una vez realizado el experimento, se lavan las muestras, se hacen ensayos de flexión y se observan al microscopio electrónico para saber si han penetrado iones de sodio en la superficie del vidrio.

A continuación, las probetas pretratadas se someten a un tratamiento en nitrato potásico fundido para provocar el intercambio iónico sodio-potasio y comprobar su efecto en las propiedades mecánicas del vidrio. Se hace un tratamiento a baja temperatura y tiempo de tratamiento largo y otro a temperatura más alta y a tiempo más corto. Para el primero se elige la temperatura de 360 °C con un tiempo de 72 horas. Para el segundo se elige la temperatura de 420 °C y 6 horas. A continuación se muestran los resultados.

### 1.5.1.1. Resultados

En primer lugar se lleva a cabo el pretratamiento del vidrio 2 en nitrato sódico y se estudian sus propiedades<sup>8</sup>.

– **Muestras del vidrio 2 tratadas en  $\text{NaNO}_3$  durante 6 horas a 420 °C**

Resistencia a flexión (MPa)	Microdureza	Módulo de Young (GPa)
$94 \pm 8$	$477 \pm 4$	73,76

Tabla 33. Propiedades mecánicas del vidrio 2 tratado en  $\text{NaNO}_3$  durante 6 horas a 420 °C.

➤ **Perfil de intercambio**

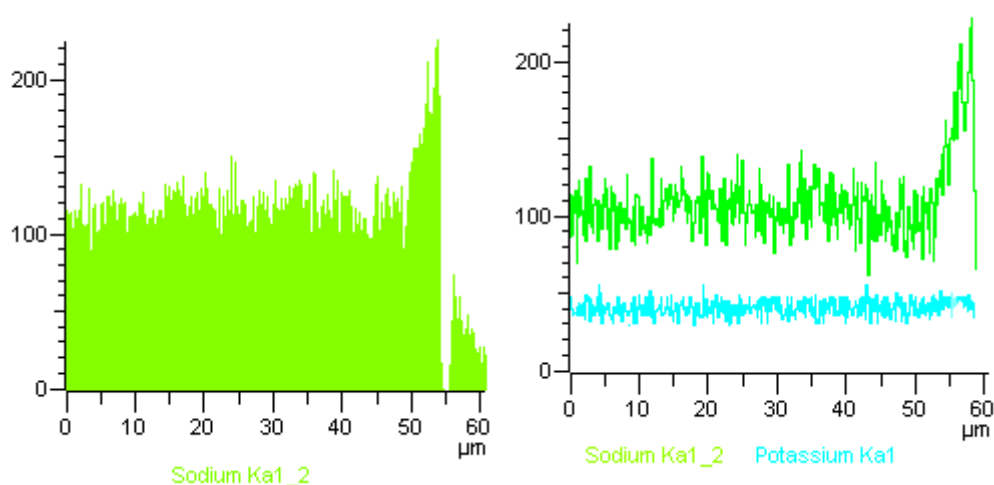


Figura 121. Perfil de intercambio del sodio al someter el vidrio 2 a un templado químico en nitrato sódico fundido durante 6 horas a 420 °C. Se observa que el potasio no sufre ningún cambio.

Se puede observar una penetración de unas 5 micras de iones de sodio que se acoplan en huecos de la estructura superficial del vidrio por difusión, sin que se produzca intercambio iónico con ningún otro ión alcalino.

<sup>8</sup> La totalidad de las medidas realizadas de resistencia a flexión y microdureza Knoop se muestra en el Apéndice.

- **Muestras del vidrio 2 pretratadas en  $\text{NaNO}_3$  durante 6 horas a  $420^\circ\text{C}$  y tratadas posteriormente en  $\text{KNO}_3$ .**

➤ Resultados observados y perfiles de intercambio.

Tratamiento en $\text{KNO}_3$	Resistencia a flexión (MPa)	Microdureza Knoop	Módulo de Young (GPa)	Penetración ( $\mu\text{m}$ )
360 $^\circ\text{C}$ 72 h	$388 \pm 9$	$508 \pm 2$	75,07	$27 \pm 1$
420 $^\circ\text{C}$ 6 h	$310 \pm 9$	$500 \pm 4$	75,40	$19 \pm 1$

Tabla 34. Resultados de resistencia a flexión a 3 puntos (MPa), microdureza Knoop, módulo de Young (GPa) y penetración iónica ( $\mu\text{m}$ ) para cada uno de los ensayos de pretratamiento en nitrato sódico durante 6 horas a  $420^\circ\text{C}$  y posterior tratamiento en nitrato potásico de muestras del vidrio 2.

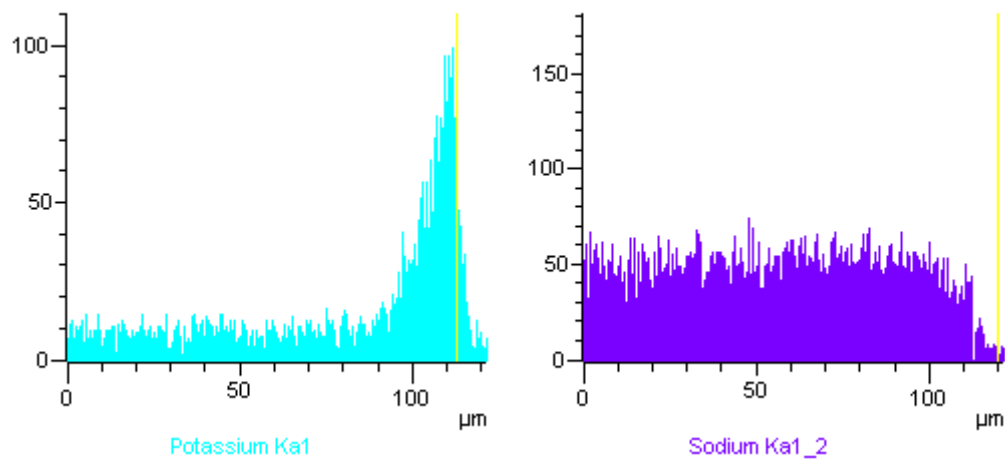


Figura 122. Perfiles de intercambio al someter el vidrio 2, pretratado en un baño de nitrato sódico fundido durante 6 horas y  $420^\circ\text{C}$  de temperatura, a un templado químico en nitrato potásico fundido durante 72 horas a  $360^\circ\text{C}$ .

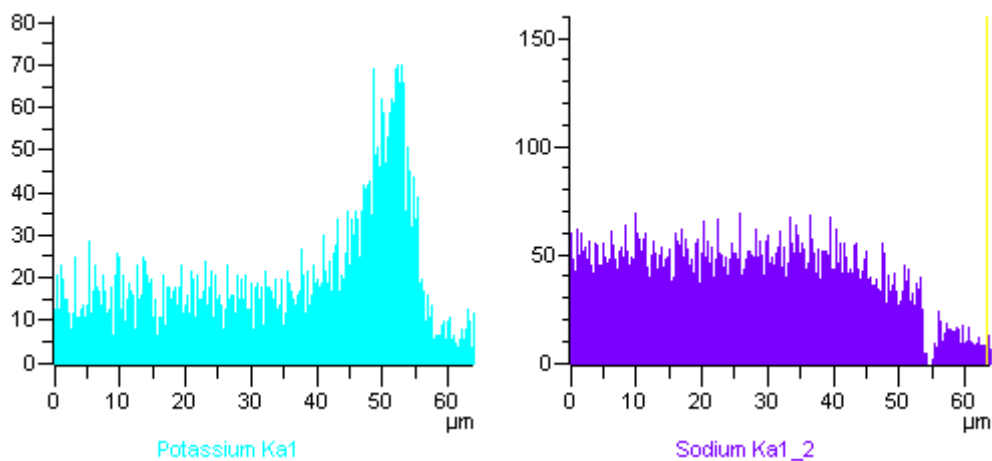


Figura 123. Perfiles de intercambio al someter el vidrio 2, pretratado en un baño de nitrato sódico fundido durante 6 horas y  $420^\circ\text{C}$  de temperatura, a un templado químico en nitrato potásico fundido durante 6 horas a  $420^\circ\text{C}$ .

### 1.5.1.2. Discusión

Los pretratamientos en baño de nitrato sódico fundido son empleados en algunos casos para evitar el *warping* o pérdida de la planicidad de los vidrios al ser templados posteriormente en nitrato potásico fundido. Aunque el *warping* no se produjo en ninguno de los vidrios experimentados, se decidió realizar un templado en nitrato sódico previo para ver si tenía alguna influencia en las propiedades mecánicas del vidrio y en la penetración iónica de potasio.

Cabe destacar que el pretratamiento incrementa el porcentaje de sodio en la superficie del vidrio, por la propia difusión de los iones de sodio hacia los huecos en las proximidades de la superficie del vidrio. Por eso se puede ver en la Figura 121 un pico de concentración de sodio de alrededor de 5 micras.

En la Tabla 35 se comparan las propiedades medidas.

Pretratamiento en NaNO <sub>3</sub>	Tratamiento en KNO <sub>3</sub>	Resistencia a flexión (MPa)	Microdureza Knoop	Módulo de Young (GPa)	Penetración (μm)
No	360 °C 72 h	375 ± 4	536 ± 2	76,13	29 ± 1
Si	360 °C 72 h	388 ± 9	508 ± 2	75,07	27 ± 1
No	420 °C 6 h	300 ± 15	535 ± 4	75,65	21 ± 1
Si	420 °C 6 h	310 ± 9	500 ± 4	75,40	19 ± 1

Tabla 35. Resultados de resistencia a flexión a 3 puntos (MPa), microdureza Knoop, módulo de Young (GPa) y penetración iónica (μm) para cada uno de los ensayos del vidrio 2 con o sin pretratamiento en nitrato sódico durante 6 horas a 420 °C y posterior tratamiento en nitrato potásico.

Se comprueba que la resistencia a flexión mejora muy ligeramente, pero se produce una bajada considerable de la microdureza y, en menor medida, del módulo de Young. Esto se debe a la mayor acumulación de potasio en las primeras micras del vidrio, que provoca una disminución de la microdureza con respecto al vidrio sin pretratar y que dificulta también la penetración iónica hacia el interior en el mismo espacio de tiempo, lo que motiva que la penetración iónica sea ligeramente inferior.

## 1.5.2. Pretratamiento de recocido

### 1.5.2.1. Resultados

Se hacen dos recocidos del vidrio 2 para ver cómo afectan a la resistencia tras el intercambio iónico en nitrato potásico. Se utiliza el mismo horno de templado, pero sin la cubeta de sal<sup>9</sup>

#### – Recocido 1

Se realiza un primer recocido en el que se somete a las muestras del vidrio 2 al siguiente ciclo térmico:

- Subida de la temperatura del horno a 550 °C.
- Mantenimiento de la temperatura durante 30 min.
- Bajada a 50 °C de 1 °C/min.

#### – Recocido 2

Se realiza un segundo recocido en el que se somete a las muestras del vidrio 2 al siguiente ciclo térmico.

- Subida de la temperatura del horno a 550 °C.
- Mantenimiento de la temperatura durante 30 min.
- Bajada a 300 °C de 0,5 °C/min.
- Bajada a 50 °C de 1 °C/min.

Después de recocidas las muestras pasan por un templado químico en nitrato potásico a 420 °C durante 6 horas. En la Tabla 36 se recogen las medidas obtenidas.

Pretratamiento de Recocido	Resistencia a flexión (MPa)	Microdureza Knoop	Módulo de Young (GPa)	Penetración (μm)
No	300 ± 15	535 ± 4	75,65 ± 0,01	21 ± 1
Recocido1	336 ± 9	530 ± 3	75,80 ± 0,01	19 ± 1
Recocido 2	342 ± 8	533 ± 3	75,85 ± 0,01	20 ± 1

Tabla 36. Resultados de resistencia a flexión a 3 puntos (MPa), microdureza Knoop, módulo de Young (GPa) y penetración iónica (μm) para cada uno de los ensayos de pretratamiento de recocido y posterior tratamiento en nitrato potásico del vidrio 2.

<sup>9</sup> La totalidad de las medidas realizadas de resistencia a flexión y microdureza Knoop se muestra en el Apéndice.

### 1.5.2.2. Discusión

Con este pretratamiento se pretende liberar tensiones a tracción mediante un nuevo recocido del vidrio y comprobar cómo afecta a sus propiedades mecánicas tras el templado en nitrato potásico.

En este caso sí mejora la resistencia un poco más claramente, como se ve en la Tabla 36, donde para el recocido 1 la mejora es del 12% y para el recocido 2 del 14% una vez templado en nitrato potásico, frente al vidrio sin recocido previo. La microdureza se mantiene prácticamente constante y el módulo de Young aumenta ligeramente; la penetración iónica, a su vez, se puede considerar invariable. Con todo, la mejora de la resistencia no justifica sin embargo que se lleve a cabo este tipo de pretratamiento, ya que el coste no compensa la diferencia conseguida.

### 1.5.3. Pretratamiento en HCl

#### 1.5.3.1. Resultados

El vidrio 2 se sumerge en una disolución 1N de HCl durante diferentes intervalos de tiempo. Posteriormente se somete a un templado en nitrato potásico a 400 °C durante 6 horas con diferentes tiempos de tratamiento para evaluar sus propiedades mecánicas. Los resultados se muestran en la Tabla 37<sup>10</sup>.

Tiempo en HCl 1 N	Resistencia a flexión (MPa)	Microdureza Knoop	Módulo de Young (GPa)	Penetración (μm)
0	300 ± 13	532 ± 3	75,31	18 ± 1
1	303 ± 6	534 ± 3	75,32	17 ± 1
6	313 ± 7	536 ± 3	75,38	17 ± 1
12	316 ± 9	537 ± 3	75,42	21 ± 1
24	316 ± 8	537 ± 3	75,40	17 ± 1
48	304 ± 8	534 ± 3	75,40	13 ± 1

Tabla 37. Resultados de resistencia a flexión a 3 puntos (MPa), microdureza Knoop, módulo de Young (GPa) y penetración iónica (μm) para cada uno de los ensayos del vidrio 2 sin pretratar y pretratado en una disolución de HCl 1N durante diferentes tiempos, con posterior templado en KNO<sub>3</sub> a 400 °C durante 6 horas.

Los perfiles de intercambio se muestran en la Figura 124.

<sup>10</sup> La totalidad de las medidas realizadas de resistencia a flexión y microdureza Knoop se muestra en el Apéndice.



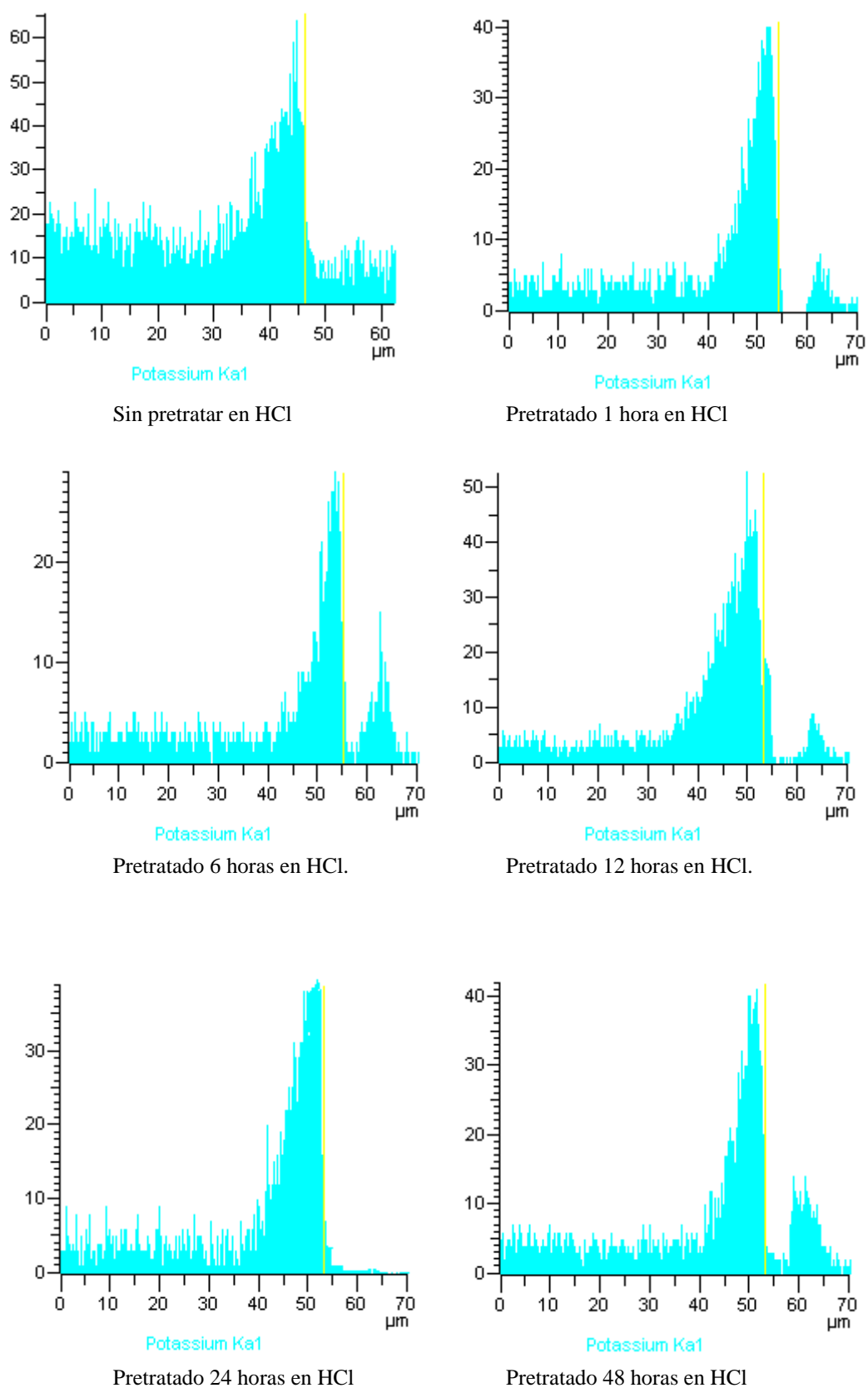


Figura 124. Representación gráfica para cada uno de los ensayos del vidrio 2 sin pretratar y pretratado en una disolución de HCl 1N durante diferentes tiempos, con posterior templado en  $\text{KNO}_3$  a 400 °C durante 6 horas.

### 1.5.3.2. Discusión

Este pretratamiento se lleva a cabo con base al intercambio que se puede producir en el vidrio entre el sodio de la superficie y los protones  $H^+$ . También se considera el ataque ácido (aunque muy pequeño) que se pueda producir <sup>[1] [44] [66]</sup>. Los resultados que se pueden ver en la Tabla 37 no lo justifican en ningún caso. La microdureza y el módulo de Young aumentan muy ligeramente. La resistencia a flexión aumenta muy levemente hasta 24 horas de pretratamiento, para después descender. La penetración se mantiene en el mismo orden que en el vidrio sin pretratar, y solo mejora para el caso de 12 horas de pretratamiento, empeora en el caso de 48 horas, donde el ataque ácido a la superficie del vidrio es perjudicial.

La finalidad del pretratamiento de las muestras es mejorar de forma significativa la resistencia a flexión del vidrio una vez templado químicamente en nitrato potásico. Se puede ver que los pretratamientos efectuados sí consiguen mejorar la resistencia final del vidrio, y muy ligeramente la microdureza y el módulo de Young una vez templado, pero la mejora es escasa o no lo suficientemente grande como para que compense llevarlos a cabo a nivel industrial. Sí que pueden tener interés a nivel de laboratorio para vidrios pequeños con aplicaciones específicas.

## 1.6. TRATAMIENTOS CON VARIACIÓN DE TEMPERATURA DE TEMPLADO

El objetivo de estos experimentos es ver cómo evolucionan la resistencia a flexión, la penetración iónica y los perfiles de intercambio cuando el vidrio 2 se somete a un templado químico en nitrato potásico durante un tiempo determinado en el que la temperatura varía gradualmente. Se realizan dos tipos de templado, ambos empezando a máxima temperatura de templado con bajada gradual y/o permanencia a una temperatura inferior, en dos series de tiempos totales de templado, una de 6 horas y otra de 14 horas<sup>11</sup>.

### 1.6.1. Templado con variación de temperatura durante 6 horas

A continuación se presentan los ciclos de temperatura de templado para un tiempo total de 6 horas.

- Ciclo 1:
  - Temperatura de inicio, 480 °C (inmersión).
  - Bajada gradual en 6 horas a 350 °C (extracción).
- Ciclo 2:
  - Temperatura de inicio, 480 °C (inmersión).
  - Bajada gradual en 6 horas a 380 °C (extracción).
- Ciclo 3:
  - Temperatura de inicio, 480 °C (inmersión).
  - Bajada gradual en 6 horas a 400 °C (extracción).
- Ciclo 4:
  - Temperatura de inicio, 480 °C (inmersión).
  - Bajada gradual en 2 horas a 420 °C.
  - Bajada gradual en 2 horas a 350 °C (extracción).

---

<sup>11</sup> La totalidad de las medidas realizadas de resistencia a flexión y microdureza Knoop se muestra en el Apéndice.

- Ciclo 5:
  - Temperatura de inicio, 480 °C (inmersión).
  - Bajada gradual en 2 horas a 420 °C.
  - Bajada gradual en 4 horas a 380 °C (extracción).
- Ciclo 6:
  - Temperatura de inicio, 480 °C (inmersión).
  - Bajada gradual en 2 horas a 420 °C.
  - Bajada gradual en 4 horas a 400 °C (extracción).

En la Tabla 38 se presentan los resultados de las propiedades medidas en las muestras del vidrio 2 sometidas a intercambio iónico en nitrato potásico durante 6 horas y con ciclos de temperatura variable.

Ciclo	Resistencia a flexión (MPa)	Microdureza Knoop	Módulo de Young (GPa)	Penetración ( $\mu\text{m}$ )
1	$292 \pm 9$	$497 \pm 3$	75,05	$25 \pm 1$
2	$279 \pm 8$	$488 \pm 4$	74,75	$26 \pm 1$
3	$230 \pm 9$	$482 \pm 4$	74,20	$30 \pm 1$
4	$289 \pm 9$	$496 \pm 4$	74,93	$27 \pm 1$
5	$310 \pm 8$	$502 \pm 3$	75,53	$29 \pm 1$
6	$295 \pm 9$	$498 \pm 3$	75,12	$28 \pm 1$

Tabla 38. Resultados de resistencia a flexión a 3 puntos (MPa), microdureza Knoop, módulo de Young (GPa) y penetración iónica ( $\mu\text{m}$ ) para cada ciclo térmico en los ensayos de 6 horas de duración total para el vidrio 2 sometido a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  con temperatura de tratamiento variable.

En la Figura 125 aparecen los perfiles de intercambio de los diferentes ciclos.

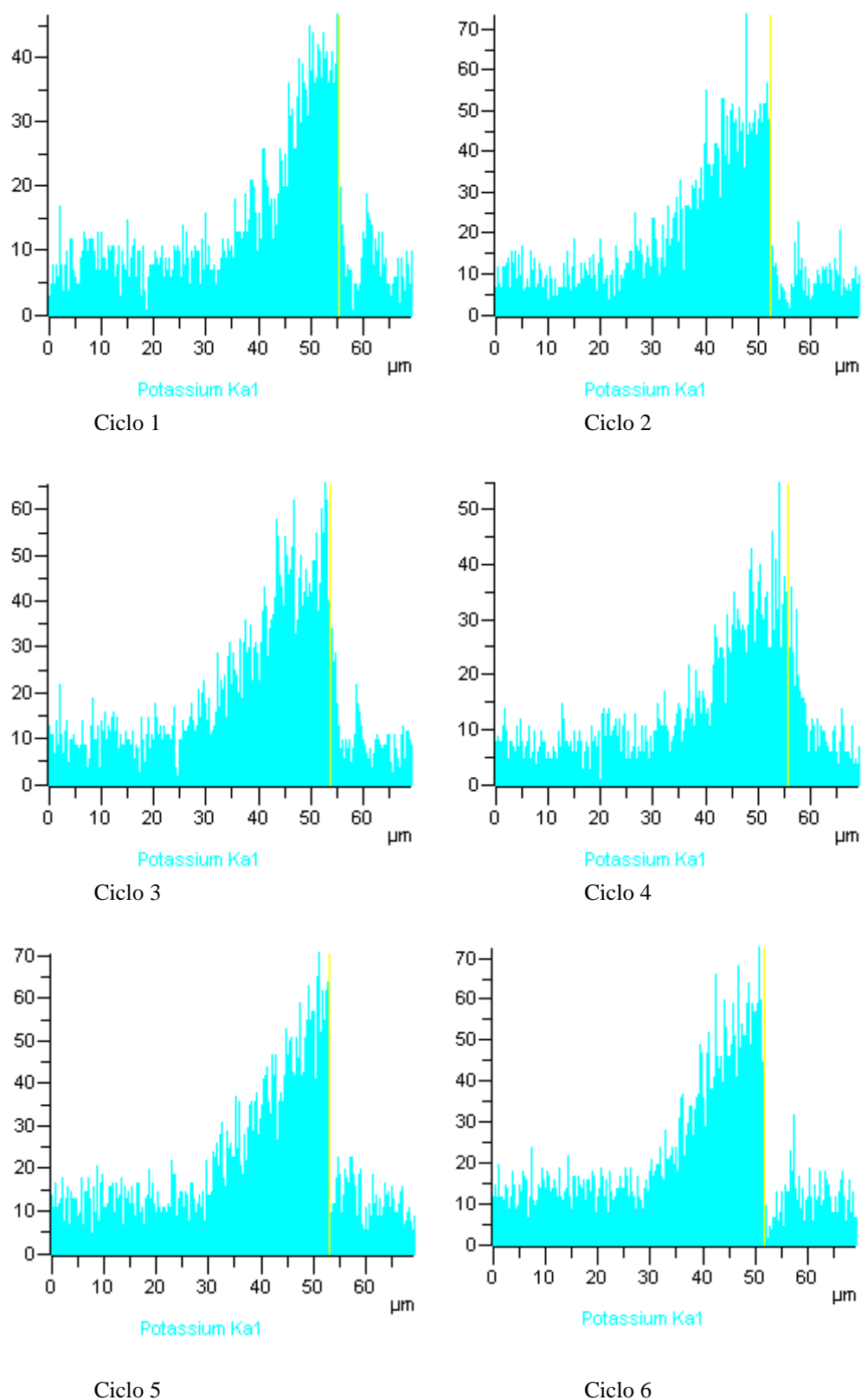


Figura 125. Perfiles de concentración del potasio en el vidrio 2 sometido a templado químico en  $\text{KNO}_3$  en diferentes ciclos con variación de temperatura (1-6). Tiempo total del tratamiento, 6 horas.

### 1.6.2. Templado con variación de temperatura durante 14 horas

A continuación se presentan los ciclos de temperatura de templado para un tiempo total de 14 horas.

- Ciclo 1:
  - Temperatura de inicio, 480 °C (inmersión).
  - Bajada gradual en 2 horas a 420 °C.
  - Bajada gradual en 2 horas a 380 °C.
  - Bajada gradual en 8 horas a 350 °C (extracción).
- Ciclo 2:
  - Temperatura de inicio, 480 °C (inmersión).
  - Bajada gradual en 2 horas a 420 °C.
  - Bajada gradual en 4 horas a 400 °C.
  - Bajada gradual en 6 horas a 380 °C.
  - Permanencia a 350 °C durante 2 horas (extracción).
- Ciclo 3:
  - Temperatura de inicio, 480 °C (inmersión).
  - Bajada gradual en 2 horas a 420 °C.
  - Bajada gradual en 6 horas a 380 °C.
  - Permanencia a 380 °C durante 6 horas (extracción).
- Ciclo 4:
  - Temperatura de inicio, 480 °C (inmersión).
  - Bajada gradual en 2 horas a 420 °C.
  - Bajada gradual en 10 horas a 380 °C.
  - Permanencia a 380 °C durante 2 horas (extracción).

- Ciclo 5:
  - Temperatura de inicio, 480 °C (inmersión).
  - Bajada gradual en 2 horas a 420 °C.
  - Bajada gradual en 4 horas a 380 °C.
  - Permanencia a 380 °C durante 8 horas (extracción).
- Ciclo 6:
  - Temperatura de inicio, 480 °C (inmersión).
  - Bajada gradual en 2 horas a 420 °C.
  - Bajada gradual en 4 horas a 400 °C.
  - Permanencia a 400 °C durante 6 horas.
  - Bajada gradual a 380 °C (extracción).

En la Tabla 39 se muestran los resultados de las propiedades medidas.

Ciclo	Resistencia a flexión (MPa)	Microdureza Knoop	Módulo de Young (GPa)	Penetración ( $\mu\text{m}$ )
1	$338 \pm 9$	$507 \pm 2$	75,65	$36 \pm 1$
2	$341 \pm 9$	$510 \pm 2$	75,87	$30 \pm 1$
3	$320 \pm 9$	$505 \pm 3$	75,53	$35 \pm 1$
4	$304 \pm 9$	$499 \pm 3$	75,28	$33 \pm 1$
5	$320 \pm 9$	$502 \pm 3$	75,41	$40 \pm 1$
6	$292 \pm 9$	$493 \pm 3$	75,12	$44 \pm 1$

Tabla 39. Resultados de resistencia a flexión a 3 puntos (MPa), microdureza Knoop, módulo de Young (GPa) y penetración iónica ( $\mu\text{m}$ ) para cada ciclo térmico en los ensayos de 14 horas de duración total para el vidrio 2 sometido a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  con temperatura de tratamiento variable.

A continuación pueden verse en la Figura 126 los perfiles de intercambio observados.

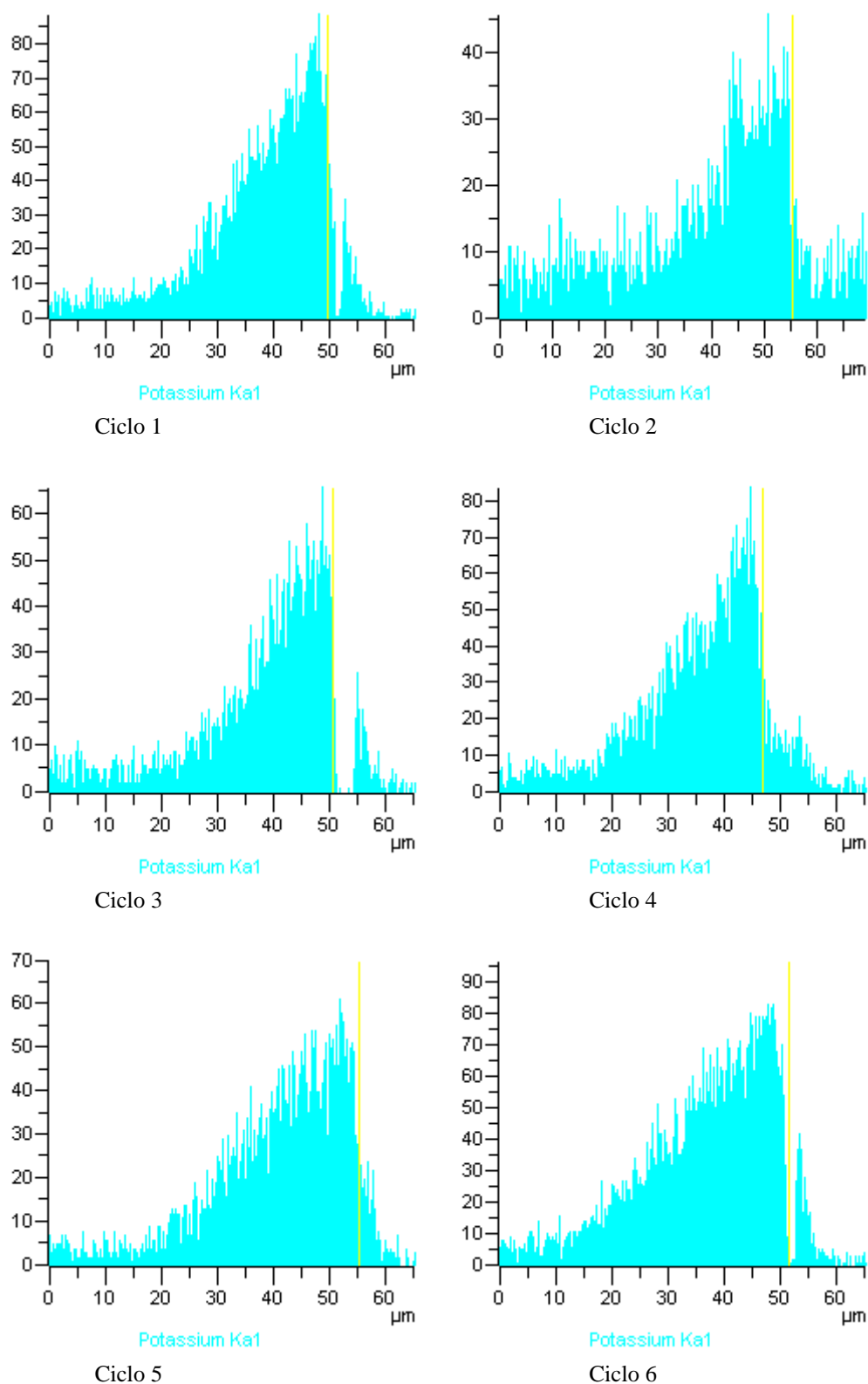


Figura 126. Perfiles de concentración del potasio en el vidrio 2 sometido a templado químico en  $\text{KNO}_3$  con diferentes ciclos con variación de temperatura (1-6). Tiempo total del tratamiento, 14 horas.



### 1.6.3. Discusión

Se puede conseguir templar un vidrio por intercambio iónico en nitrato potásico durante un tiempo total de templado constante y variando la temperatura. La variación de la temperatura es de mayor a menor, pues lo que se busca es aumentar el espesor de la penetración iónica y un mayor aumento de la concentración de potasio en el vidrio, es decir, hacer más ancho el perfil de concentraciones para el mismo rango de penetración. La finalidad es conseguir que el refuerzo inducido en el vidrio sea más fuerte y que este sea más resistente a arañazos, golpes...

En las tablas 38 y 39 presentadas puede comprobarse que es posible conseguir, mediante diversos ciclos, buenas resistencias a flexión y penetraciones que varían entre sí 5 y 14 micras, según consideremos los tiempos totales de tratamiento de 6 o 14 horas.

Para el tratamiento con un tiempo total de duración de 6 horas, la resistencia varía entre 279 y 310 MPa (excepto el ciclo 2). Son datos del orden de los que se consiguen para temperaturas fijas de templado químico en nitrato potásico, de 282-303 MPa para temperaturas fijas 360 °C-420 °C. Las penetraciones varían de 25 a 30 micras, superiores a las que se dan en el intervalo de temperaturas fijas 360 °C-420 °C, que varían entre 8 y 21 micras.

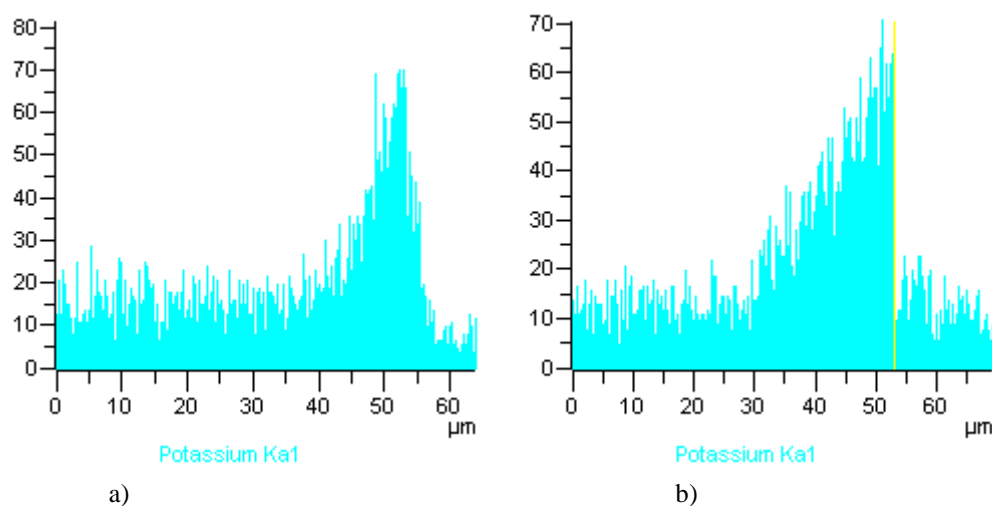


Figura 127. Perfiles de intercambio para el potasio donde a) corresponde a un tratamiento a temperatura fija de templado en  $\text{KNO}_3$  de 420 °C durante 6 horas y b) al ciclo 5 de tratamiento de temperatura variable y tiempo total de 6 horas.

Cabe destacar el ciclo 5, que presenta una resistencia de 310 MPa y 29 micras de penetración iónica. La microdureza es del mismo orden, así como el módulo de Young. Se puede observar que los perfiles son más gruesos, como por ejemplo en la Figura 127, donde el primer perfil corresponde a un tratamiento de 6 horas a 420 °C y el segundo al perfil del ciclo 5.

Para el tratamiento de tiempo total de inmersión en nitrato potásico de 14 horas, la resistencia varía entre 292 y 341 MPa. Son datos del orden de los que se alcanzan para tratamientos de templado químico en nitrato potásico de 12 horas (296-351 MPa) o 24 horas (285-358 MPa) y temperaturas fijas de 360 °C a 420°C. Las penetraciones van de 30 a 44 micras, superiores a las que se dan en ese mismo intervalo de temperaturas fijas, que varían entre 12 y 33 micras para 12 horas de tratamiento y 17-45 micras para tratamientos de 24 horas.

Cabe destacar el ciclo 6, que presenta una resistencia (295 MPa) similar a un tratamiento de 24 horas a 420 °C (287 MPa), con una penetración de 44 micras por las 45 micras que presenta el tratamiento de 24 horas a una temperatura fija de 420 °C. La microdureza es del mismo orden, así como el módulo de Young. Se puede observar que los perfiles son más gruesos, como por ejemplo se muestra en la Figura 128, donde el primer perfil corresponde a un tratamiento de 24 horas a 420 °C y el segundo al perfil del ciclo 6 de tiempo total de 14 horas de duración. Se observa que presentan perfiles muy similares.

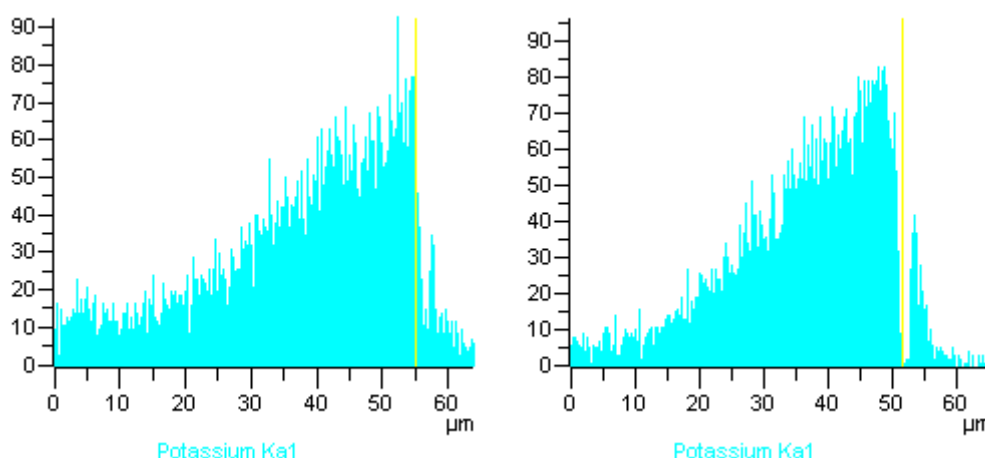


Figura 128. Perfiles de intercambio para el potasio donde a) corresponde a un tratamiento a temperatura fija de 420 °C durante 24 horas y b) al ciclo 6 de tratamiento de temperatura variable y tiempo total de 14 horas.

En resumen, los perfiles de intercambio iónico se pueden modificar al someter el vidrio a un templado químico en nitrato potásico variando la temperatura de tratamiento en un

mismo experimento. Esto permite “el diseño” de las características que se quiere conseguir en un vidrio, no solo en cuanto a penetración y propiedades mecánicas, ya que también se refuerza la zona intercambiada y se proporciona mayor durabilidad al tratamiento. Además se pueden conseguir penetraciones iónicas mayores que a una temperatura fija y con mayor tiempo de tratamiento sin que la resistencia a flexión disminuya.

## 1.7. INFLUENCIA DEL ESPESOR DEL VIDRIO

### 1.7.1. Resultados

En este apartado se presentan los resultados de los experimentos realizados con vidrios *float* de diferente espesor (2 mm, 4 mm, 6 mm y 8 mm) que son sometidos a templado químico en nitrato potásico fundido a la temperatura de 420 °C durante tiempos de tratamiento de 6, 12 y 16 horas. Se pretende estudiar cómo evolucionan las propiedades mecánicas con la variación del espesor del vidrio tratado. Los resultados obtenidos<sup>12</sup> se muestran a continuación en las tablas 40 a 43.

Vidrio <i>float</i> de 2 mm				
Tratamiento (h)	Resistencia a flexión (MPa)	Microdureza Knoop	Módulo de Young	Penetración (μm)
0	63 ± 3	472 ± 3	72,97	0
6	231 ± 8	520 ± 2	74,21	20 ± 1
12	246 ± 9	522 ± 3	74,65	29 ± 1
16	260 ± 9	525 ± 6	74,95	36 ± 1

Tabla 40. Resultados de resistencia a flexión a 3 puntos (MPa), microdureza Knoop, módulo de Young (GPa) y penetración iónica (μm) para los ensayos con vidrio de 2 mm de espesor templado a 420 °C en nitrato potásico.

<sup>12</sup> La totalidad de las medidas realizadas de resistencia a flexión y microdureza Knoop se muestra en el Apéndice.

Vidrio <i>float</i> de 4 mm				
Tratamiento (h)	Resistencia a flexión (MPa)	Microdureza Knoop	Módulo de Young	Penetración ( $\mu\text{m}$ )
0	$63 \pm 3$	$470 \pm 3$	73,37	0
6	$186 \pm 6$	$500 \pm 3$	74,14	$22 \pm 1$
12	$204 \pm 8$	$511 \pm 2$	74,58	$30 \pm 1$
16	$218 \pm 9$	$521 \pm 2$	75,20	$36 \pm 1$

Tabla 41. Resultados de resistencia a flexión a 3 puntos (MPa), microdureza Knoop, módulo de Young (GPa) y penetración iónica ( $\mu\text{m}$ ) para los ensayos con vidrio de 4 mm de espesor templado a 420 °C en nitrato potásico.

Vidrio <i>float</i> de 6 mm				
Tratamiento (h)	Resistencia a flexión (MPa)	Microdureza Knoop	Módulo de Young	Penetración ( $\mu\text{m}$ )
0	$63 \pm 4$	$468 \pm 3$	73,48	0
6	$150 \pm 7$	$503 \pm 2$	74,43	$21 \pm 1$
12	$172 \pm 8$	$510 \pm 3$	75,21	$30 \pm 1$
16	$176 \pm 6$	$520 \pm 6$	75,31	$35 \pm 1$

Tabla 42. Resultados de resistencia a flexión a 3 puntos (MPa), microdureza Knoop, módulo de Young (GPa) y penetración iónica ( $\mu\text{m}$ ) para los ensayos con vidrio de 6 mm de espesor templado a 420 °C en nitrato potásico.

Vidrio <i>float</i> de 8 mm				
Tratamiento (h)	Resistencia a flexión (MPa)	Microdureza Knoop	Módulo de Young	Penetración ( $\mu\text{m}$ )
0	$74 \pm 4$	$462 \pm 3$	73,32	0
6	$164 \pm 6$	$497 \pm 2$	74,33	$22 \pm 1$
12	$188 \pm 7$	$508 \pm 3$	74,55	$29 \pm 1$
16	$194 \pm 7$	$515 \pm 3$	74,98	$35 \pm 1$

Tabla 43. Resultados de resistencia a flexión a 3 puntos (MPa), microdureza Knoop, módulo de Young (GPa) y penetración iónica ( $\mu\text{m}$ ) para los ensayos con vidrio de 8 mm de espesor templado a 420 °C en nitrato potásico.

### 1.7.2. Discusión

El espesor del vidrio sí que juega un papel importante en las propiedades mecánicas en los procesos de cambio iónico. En lo referente a la resistencia a flexión, al ser la capa sometida a compresión la que le confiere al vidrio una mayor resistencia, esta capa es independiente del grosor del vidrio, a diferencia de lo que ocurre en el proceso de templado térmico, donde el espesor desempeña el papel contrario, al depender las tensiones conseguidas de la diferencia de temperatura entre el centro del vidrio y sus caras externas.

Se observa, pues, que el templado químico en nitrato potásico de vidrios sódico-cálcicos sí es efectivo para los diferentes grosores y que todos siguen la misma tendencia, pero funciona mejor con espesores pequeños, esto es, se consiguen mejores resultados con vidrios de espesor pequeño. De hecho, los mejores resultados se alcanzan con vidrios de 3 mm, incluso mejores que para vidrios de 2 mm, aunque relativamente próximos. Por otra parte, a medida que aumenta el espesor del vidrio la mejora de la resistencia con respecto a la inicial disminuye. Se puede observar esto en la Figura 129.

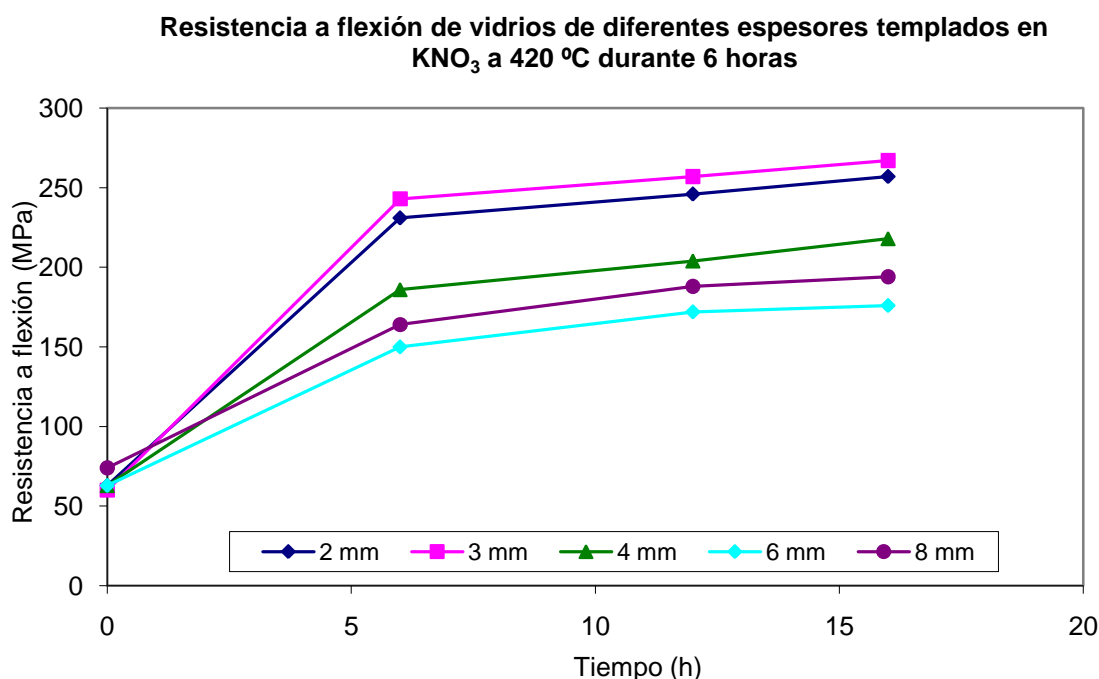


Figura 129. Variación de la resistencia a flexión (MPa) en vidrios *float* sódico-cálcicos de 2, 3, 4, 6 y 8 mm tratados mediante un proceso de intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  fundido a 420 °C durante 6 horas.

Este fenómeno se debe a la distribución de las tensiones de compresión-tracción, que es diferente para cada tipo de templado, como se puede ver en la Figura 130.

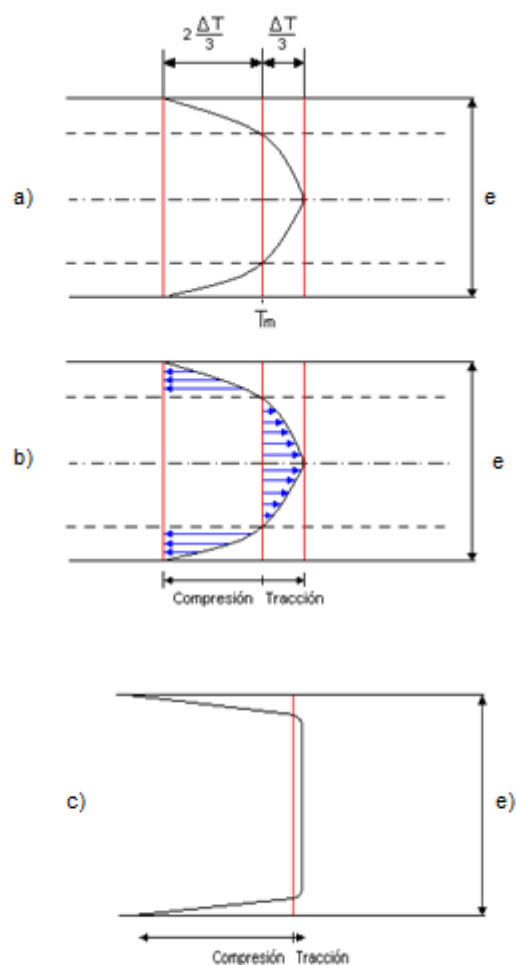


Figura 130. a) Gradiente térmico en una hoja plano paralela de vidrio de espesor “e”, donde  $\Delta T$  es la diferencia máxima de temperatura entre la superficie del vidrio y el interior. b) Distribución de tensiones originadas por la desaparición rápida de dicho gradiente <sup>[1]</sup>. c) Distribución de tensiones en un vidrio templado químicamente de forma esquemática <sup>[10]</sup>.

En el caso de la Figura 130 a) y b), la distribución de tensiones depende del gradiente de temperatura, y este a su vez del espesor del vidrio y la velocidad de enfriamiento. En el caso de la Figura 130 c), la capa a compresión no depende del espesor del vidrio.

Es por este motivo por lo que el templado químico se muestra muy útil con vidrios de espesores de 3 mm e inferiores, que son espesores que generan muchas complicaciones en el templado térmico, de tal forma que es imposible su aplicación en la mayoría de los casos y queda reservado para vidrios de espesores de 4 mm o superiores, y que no presenten formas complicadas, en los que, como máximo, multiplica por 3 la resistencia inicial.

El templado químico es competitivo frente al térmico en vidrios de espesores de 4 mm o inferiores, e incluso en vidrios de espesores superiores, donde por la forma compleja de

las piezas no se pueda aplicar el templado térmico o se requiera que el vidrio no sea de seguridad.

En lo referente a la penetración iónica, esta es independiente del grosor del vidrio tratado y, de nuevo, muestra una tendencia lineal con respecto a la raíz cuadrada del tiempo de tratamiento en minutos, como se puede observar en la Figura 131.

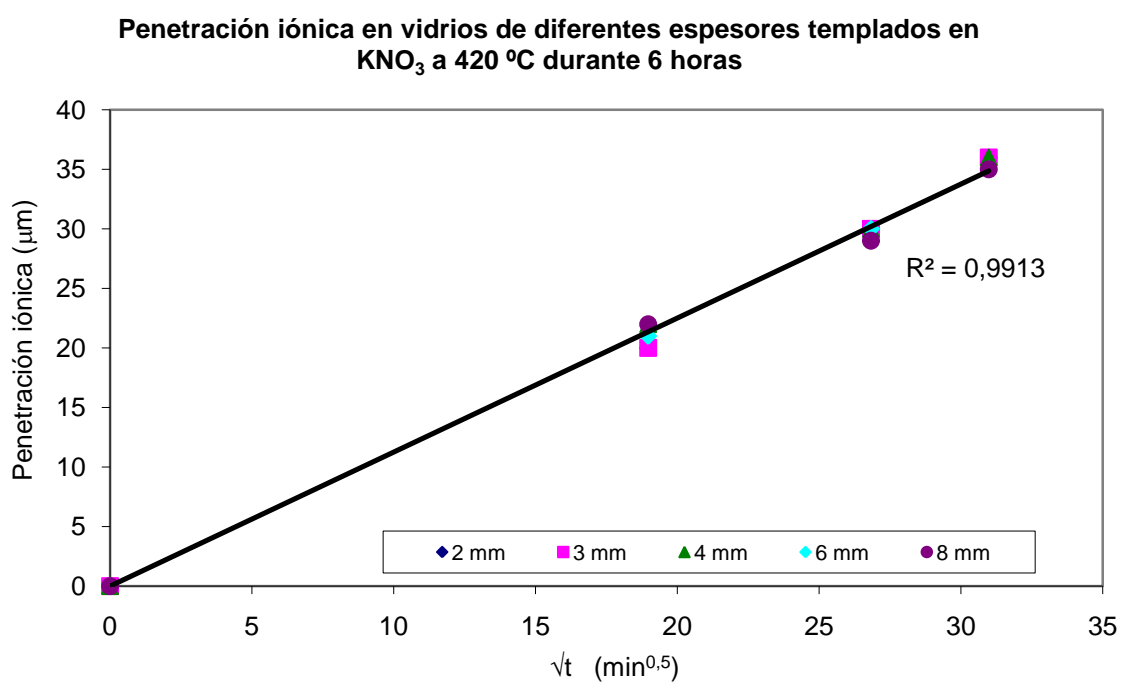


Figura 131. Variación de la penetración iónica (micras) en vidrios *float* sódico-cálcicos de 2, 3, 4, 6 y 8 mm tratados mediante un proceso de intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  fundido a 420 °C durante 6 horas.

## 1.8. ESTUDIO ESTRUCTURAL MEDIANTE SCATTERING DE RAYOS X

### 1.8.1. Resultados

Las piezas del vidrio 2 se han sometido a un análisis de rayos X en un difractómetro, con un barrido de  $2\theta$  ( $10^\circ$  a  $40^\circ$ ) con paso 0,005. Se ha analizado la superficie plana intercambiada del vidrio como se muestra en la figura 39.

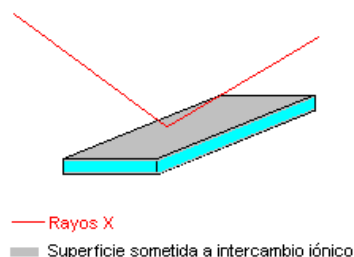


Figura 39. Representación gráfica de las probetas de vidrio sometidas a análisis de rayos X.

A continuación, en las figuras 132 y 133 se presentan los resultados que fueron obtenidos para una serie de muestras del vidrio 2 sin tratamiento de intercambio iónico (V2) y muestras que han sido sometidas a intercambio iónico a una temperatura fija ( $420^\circ\text{C}$ ) en el seno de nitrato potásico fundido durante 1, 3, 6, 12, 24, 48 y 72 horas. Los resultados han sido suavizados a polinomios mediante series de Fourier y aparecen en la Figura 132 conjuntamente y sin desplazamiento del eje y. En la Figura 133 pueden verse las líneas con desplazamiento del eje y. En esta última figura se recoge un análisis del área de banda con el centro de gravedad (círculo concéntrico) y la intensidad máxima (flecha vertical).



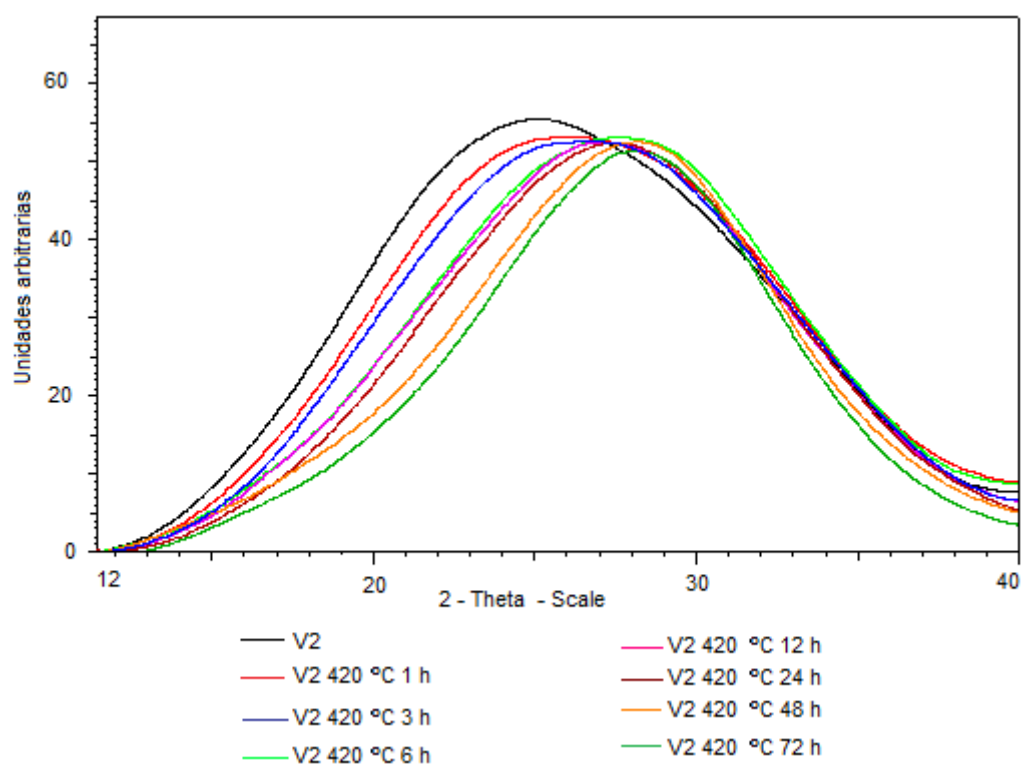


Figura 132. Representación de los resultados de *scattering* de rayos X suavizados para el vidrio 2 sin tratar (negro-V2) y varios vidrios templados en  $\text{KNO}_3$  a 420 °C con tiempos de tratamiento de 1 a 72 horas.

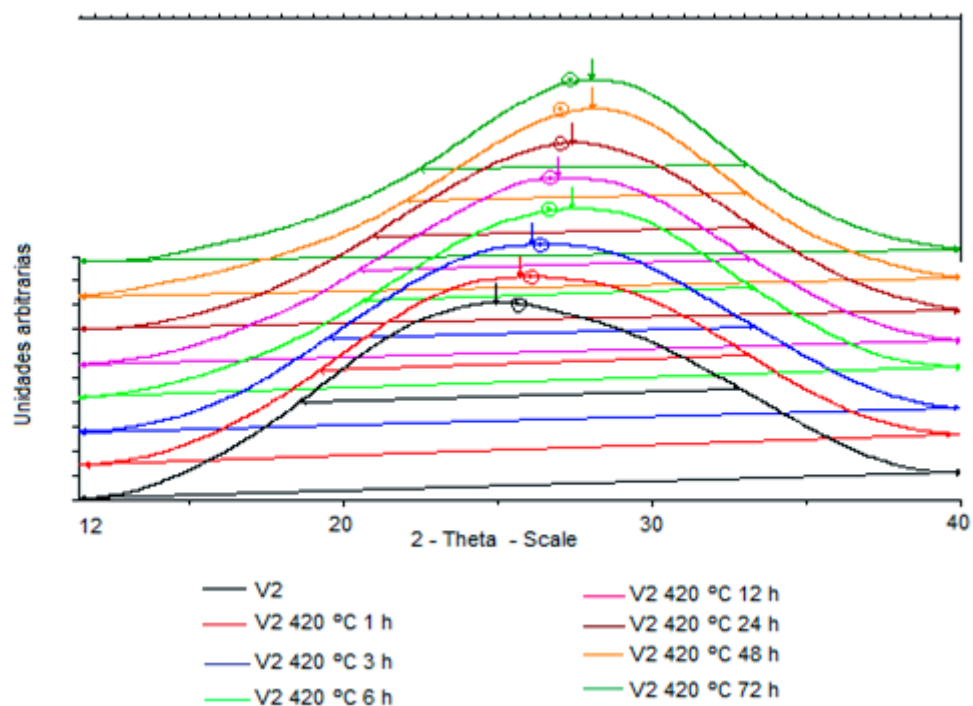


Figura 133. Representación de los resultados de *scattering* de rayos X suavizados para el vidrio 2 sin tratar (negro-V2) y varios vidrios templados en  $\text{KNO}_3$  a 420 °C con tiempos de tratamiento de 1 a 72 horas. Se ha determinado el área neta de la banda de amorfo. El círculo concéntrico representa el centro de gravedad y la flecha vertical la observación máxima.

Los datos correspondientes al análisis de los datos de *scattering* de rayos X del vidrio 2 sin templar y templado en nitrato potásico a 420 °C durante 1, 3, 6, 12, 24, 48 y 72 horas se muestran en la Tabla 44<sup>13</sup>.

Muestra	Observación máxima (2-theta)	Centro de gravedad (2-theta)	Área neta (unidades arbitrarias)
V2	24,900	25,634	367,9
V2 420 °C 1 h	25,700	26,087	342,5
V2 420 °C 3 h	26,100	26,362	342,4
V2 420 °C 6 h	27,370	26,641	317,5
V2 420 °C 12 h	26,910	26,664	322,7
V2 420 °C 24 h	27,390	26,999	315,7
V2 420 °C 48 h	28,070	27,028	298,9
V2 420 °C 72 h	28,010	27,319	285,0

Tabla 44. Valores del análisis de las curvas de *scattering* de rayos X suavizadas correspondientes al vidrio 2 sin tratar y tratado a 420 °C durante tiempos de tratamiento comprendidos entre 1 y 72 horas.

En la Figura 134 se representan los modelos de *scattering* de rayos X correspondientes al análisis de probetas del vidrio 2 templadas en nitrato potásico fundido durante 12 horas a diferentes temperaturas (360, 380, 400, 420, 440, 460 y 480 °C).

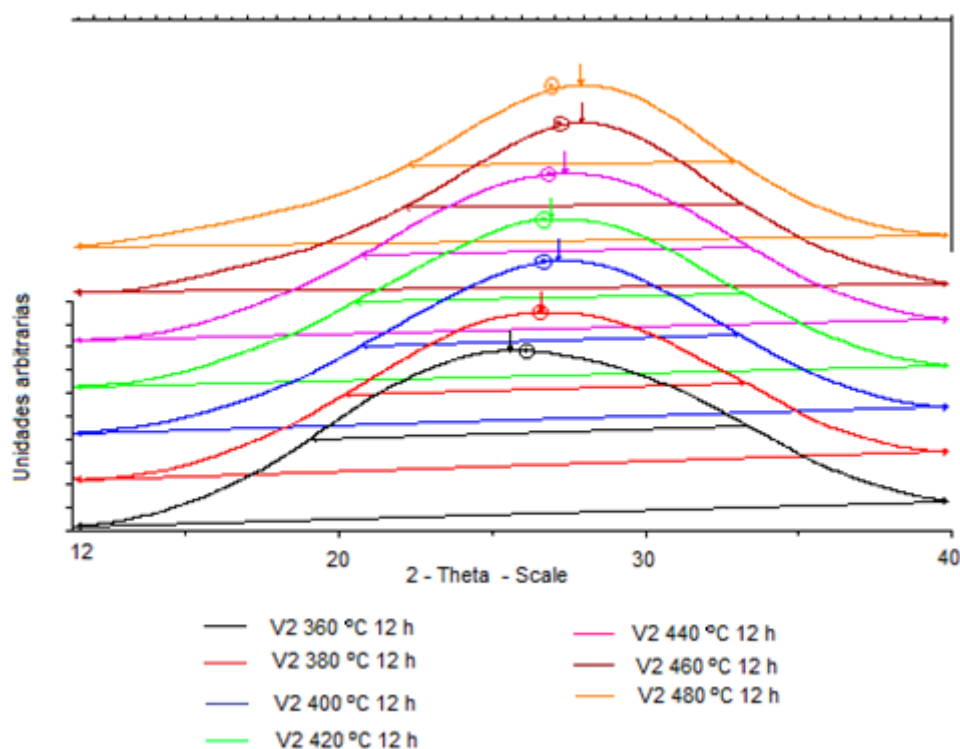


Figura 134. Representación de los resultados de *scattering* de rayos X de muestras del vidrio 2 sin templar (negro) y sometidas a intercambio iónico durante 12 horas a diferentes temperaturas en KNO<sub>3</sub>. Se han determinado el área y otros parámetros, como el centro de gravedad (círculo concéntrico) y la observación máxima (línea vertical).

<sup>13</sup> La totalidad de las medidas realizadas se muestra en el Apéndice.

Los datos correspondientes al análisis de los datos de *scattering* de rayos X de muestras del vidrio 2 que fueron sometidas a intercambio iónico durante 12 horas a diferentes temperaturas se muestran en la Tabla 45<sup>14</sup>.

Muestra	Observación máxima (2-theta)	Centro de gravedad (2-theta)	Área neta (unidades arbitrarias)
V2 360 °C 12 h	25,580	26,133	368,7
V2 380 °C 12 h	26,630	26,553	319,5
V2 400 °C 12 h	27,190	26,664	318,1
V2 420 °C 12 h	26,910	26,664	322,7
V2 440 °C 12 h	27,400	26,849	320,4
V2 460 °C 12 h	27,952	27,230	308,9
V2 480 °C 12 h	27,900	26,936	286,2

Tabla 45. Se recogen los datos obtenidos al determinar el área de la banda entre  $2\theta$  igual a  $11,4^\circ$  y  $2\theta$  igual a  $39,9^\circ$  para las muestras del vidrio 2 templadas en  $\text{KNO}_3$  durante 12 horas a diferentes temperaturas entre  $360^\circ\text{C}$  y  $480^\circ\text{C}$ .

### 1.8.2. Discusión

Se ha realizado un estudio de la estructura superficial de los vidrios sometidos a intercambio iónico en nitrato potásico mediante *scattering* de rayos X, en el que se observa claramente (figuras 132 a 134) que la banda que aparece en cada ensayo se desplaza hacia ángulos mayores y se hace más estrecha cuanto mayor es la introducción de potasio en el vidrio. A mayor temperatura y/o tiempo de tratamiento, mayor es la introducción de potasio en el vidrio en los procesos de templado químico en nitrato potásico estudiados y tanto la intensidad máxima como el centroide se desplazan hacia ángulos mayores.

Esto concuerda con el estudio de la influencia estructural que tiene la adición de  $\text{K}_2\text{O}$  en vidrios  $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$  realizada por Meaneu y colaboradores, 2001<sup>[72]</sup>, donde interpretan que para porcentajes totales de  $\text{K}_2\text{O} < 20\%$  el desplazamiento de la banda a ángulos mayores con el incremento de la proporción de  $\text{K}_2\text{O}$  en el vidrio es consecuencia de una menor distancia entre los huecos microscópicos presentes en la estructura del vidrio. Debido a la adición de  $\text{K}_2\text{O}$ , la red estructural del vidrio se expande y se convierte en menos rígida; como consecuencia, los huecos más grandes se coalescen, así como las distancias entre hueco-hueco, y se reduce la rigidez de los oxígenos puente ( $\text{Si-O-Si}$ ), que se estabilizan y proporcionan un sistema más ordenado (de ahí la disminución del ancho de banda) y estable.

<sup>14</sup> La totalidad de las medidas realizadas se muestra en el Apéndice.

Básicamente lo que hace el potasio al ser introducido es estabilizar las distancias y aumentar el orden de los huecos presentes. Este comportamiento es particular para el  $K_2O$ , pues si bien la adición de otros óxidos puede también aumentar el orden del sistema en cierta magnitud, el desplazamiento de banda es a ángulos menores. El caso del potasio constituye una excepción en la que el desplazamiento se produce a ángulos mayores, ya que no solo introduce orden, sino que estabiliza asimismo las distancias entre huecos.

## 1.9. CONTROL DE ZONAS DE PENETRACIÓN

### 1.9.1. Resultados

El objetivo en esta parte del trabajo es lograr el control sobre zonas de penetración iónica o intercambio en localizaciones de una misma muestra de vidrio sódico-cálcico sometido a templado químico en nitrato potásico. Para ello se recurre a apantallar una zona que no se desea templar (que no sufra intercambio iónico) con una capa de átomos de oro que recubre la zona e impide el intercambio iónico mediante el metalizador EMITECH K550<sup>®</sup> (3. *Materiales y métodos*). Se depositan mediante *sputtering* varias capas sobre la muestra, el resultado puede observarse en la Figura 135.

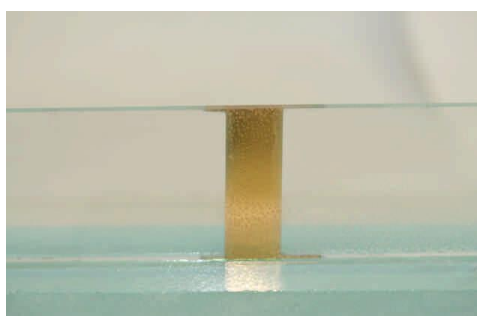


Figura 135. Imagen de la capa de átomos de oro aplicada sobre el vidrio 2 para ejercer de apantallamiento iónico.

Esta muestra de vidrio se somete a un tratamiento en un baño de nitrato potásico a 380 °C durante 6 horas. Al finalizar el ciclo se saca del horno y se observa que la capa aplicada ha quedado inalterada. Se puede apreciar en la Figura 136.

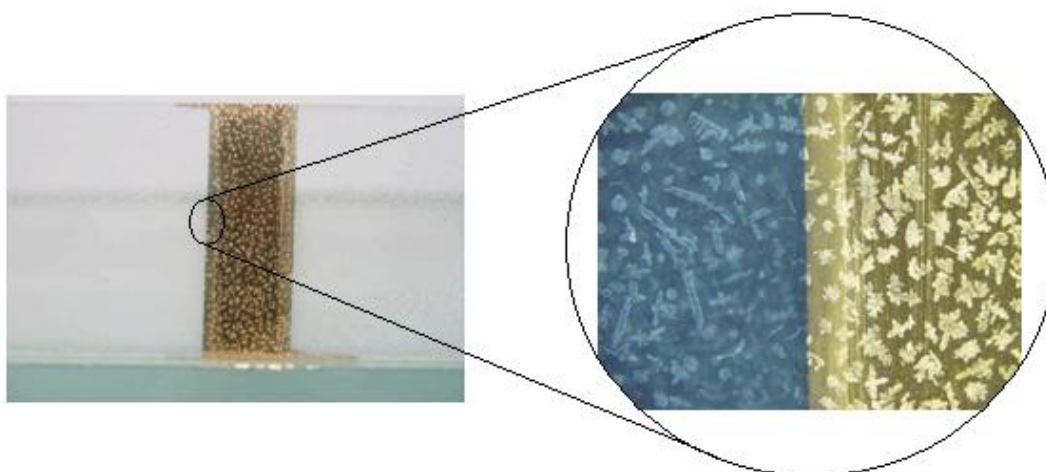


Figura 136. Imágenes de la capa de átomos de oro aplicada sobre el vidrio 2 al salir del baño de  $\text{KNO}_3$ , todavía con sal adherida, fotografiada. Detalle observado con una lupa sobre una base negra.

Como se puede ver, la capa de apantallamiento aplicada no ha sufrido ningún cambio al ser sometida a un tratamiento a alta temperatura durante un largo tiempo. Una vez lavada, cortada, incluida y pulida se observa al microscopio electrónico y se obtienen los perfiles de intercambio en la zona apantallada y la no apantallada, para comprobar la eficacia de la capa. En la Figura 137 se presenta la interfase entre la zona apantallada y la zona no apantallada.

Puede apreciarse como en la zona apantallada no se produce intercambio iónico, mientras que en la zona no apantallada sí. Entre ambas hay una interfase de unas 5 micras en las que se produce intercambio por difusión por debajo del borde del apantallamiento. En la Figura 138 se observa la distribución de potasio en el vidrio, y en ella pueden distinguirse claramente la zona en la que se ha producido el intercambio y aquella en la que no se ha permitido.

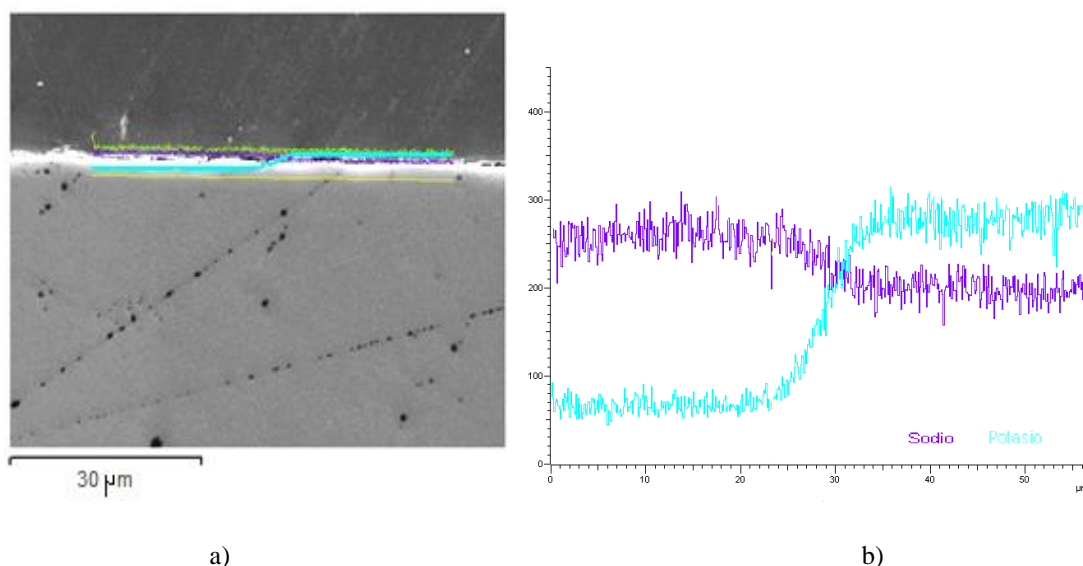


Figura 137. Imágenes de la interfase entre la zona apantallada y la no apantallada. En la primera (a) se presenta una microfotografía de la zona con la línea de barrido sobre ella y los perfiles de intercambio. En la segunda (b) se presentan los perfiles iónicos correspondientes al sodio y al potasio.

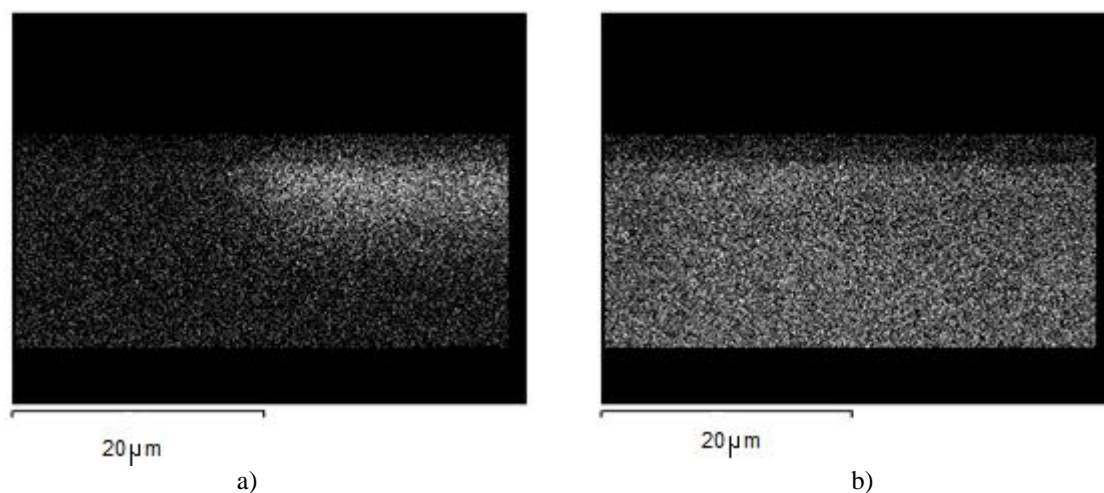


Figura 138. Mapas EDS de la distribución de potasio (a) y de sodio (b) en la interfase entre la zona apantallada y la no apantallada.

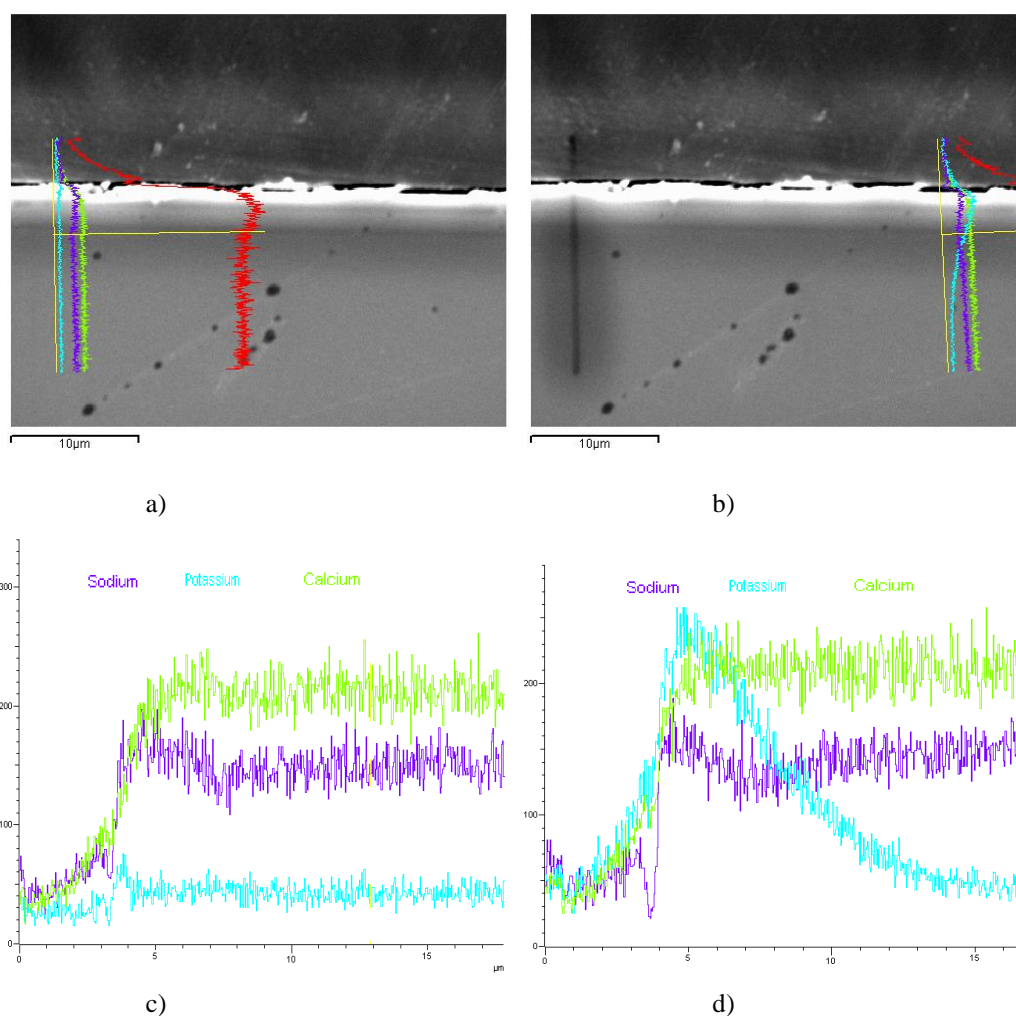


Figura 139. En la imagen (a) se observa el barrido hacia el interior de la muestra realizado en la parte apantallada. Le corresponden los perfiles de composición de la figura (c). En la imagen (b) se observa el barrido hacia el interior de la muestra realizado en la parte no apantallada. Le corresponden los perfiles de composición de la figura (d).

En la Figura 139 se puede observar, en los perfiles de intercambio de las dos zonas estudiadas mediante microscopio electrónico, como en la parte del vidrio no apantallada sí se produce un intercambio iónico entre iones de sodio y potasio, mientras que en la cubierta con oro no. Por lo tanto, el apantallamiento realizado se considera efectivo.

Por otra parte, el índice de refracción de esta muestra fue estudiado en la Escuela Universitaria de Óptica y Optometría de la Universidad de Santiago, con los siguientes valores:

- Índice máximo en borde del vidrio sin apantallar: 1,5273
- Índice medio del vidrio sin apantallar correspondiente a las 10 micras de intercambio: 1,5263
- Índice del vidrio apantallado: 1,5200

### 1.9.2. Discusión

Se demuestra que se puede enmascarar una superficie del vidrio, que es estable al proceso de intercambio en nitrato potásico e impide que este se realice en zonas concretas del vidrio. Hay que tener en cuenta que la zona de frontera no es totalmente estanca, es decir, sí lo es en la superficie, pero permite un pequeño intercambio en un espacio de unas micras en la zona de frontera que ha de tenerse en cuenta, como se observa en la Figura 138. Esto resulta de especial interés en lo que a las propiedades ópticas se refiere, dado que se producen dos fenómenos interesantes, por un lado, un cambio del índice de refracción, en este caso a mayor, debido a que el ión que entra es potasio y el que sale es sodio; y, por otro, un vidrio con zonas birrefringentes y zonas que no lo son.

Asimismo, se puede dotar al vidrio templado químicamente por intercambio iónico de propiedades ópticas, ya que permite, entre otras cosas, atrapar luz en la capa intercambiada abriendo el camino a nuevas aplicaciones. Además, nos permite pensar que en otro tipo de intercambios, como  $\text{Li}^+$  por  $\text{Na}^+$ , o viceversa,  $\text{Cs}^+$  por  $\text{Na}^+$  o  $\text{K}^+$ , o con la introducción selectiva de otros iones como  $\text{Ag}^+$  o  $\text{Cu}^+$ , es posible producir los mismos fenómenos y que pueden ser útiles en aplicaciones ópticas, para transmisión de información (actuando como guías de ondas de índice variable) o en el campo del diseño.



## 1.10. ESTUDIO DE LA DIFUSIÓN IÓNICA

### 1.10.1. Resultados

Dado que tanto la penetración iónica como los perfiles de difusión son prácticamente iguales en los dos vidrios estudiados para una misma temperatura y un mismo tiempo de tratamiento, se realiza el estudio de la difusión iónica sobre los resultados del vidrio 1 para tiempos de tratamiento comprendidos entre 0 y 24 horas con temperaturas de trabajo entre 400 °C y 480 °C.

Como se ha explicado anteriormente en el apartado *1. Introducción*, a partir de los perfiles de intercambio iónico, obtenidos mediante EDX, podemos calcular la concentración de potasio en cada punto del vidrio en función de la intensidad alcanzada en los perfiles de intercambio. Para ello, se relaciona esta con el porcentaje inicial de potasio u óxido de potasio en el vidrio y el porcentaje máximo que se obtiene en su borde. Se utiliza la función de error para obtener el valor de la difusión en cada punto. Teniendo en cuenta las condiciones de contorno:

$$\left. \begin{array}{l} C(0,t) = C_{BS} \\ C(x,0) = C_{B0} \\ C(x \rightarrow \infty, t) = C_{B0} \end{array} \right\} \begin{array}{l} [64] \text{ Condiciones de contorno del intercambio considerando} \\ \text{la Figura 140, en la que } x = 0 \text{ para el borde vidrio sal} \end{array}$$

$C_{B0}$  es la concentración del ión de cambio B inicial en el vidrio.

$C_{BS}$  es la concentración de equilibrio del catión B en la interfase sal fundida-vidrio que se considera constante. Es la concentración máxima del ión B en el borde de contacto sal fundida-vidrio.

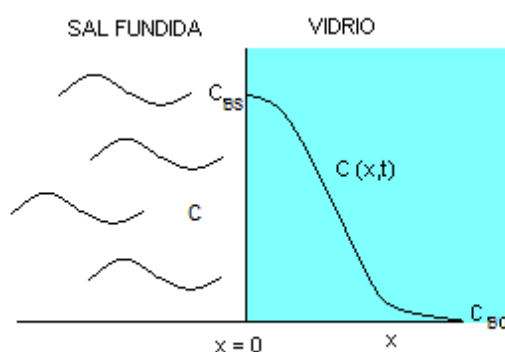


Figura 140. Zona de intercambio iónico vidrio-sal fundida. Donde  $C_{BS}$  es la concentración de equilibrio justo en la interfase. Se puede observar el perfil del de concentración del ión de cambio que penetra en el vidrio  $C(x,t)$ .

La solución a este problema se puede calcular de diversas formas (transformadas de Laplace, separación de variables...) para obtener:

$$C_B(x,t) = C_{BS} - (C_{BS} - C_{B0}) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad [65]$$

Donde  $C_B(x,t)$  representa la concentración a la distancia  $x$  después de un tiempo  $t$ .

La expresión  $\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$  es la función de error gaussiana<sup>[38]</sup> que se define como:

$$\operatorname{erfc}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy \quad [23]$$

Donde  $\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$  se ha reemplazado por la variable  $z$ <sup>15</sup>

Para el vidrio 1 estos datos son<sup>16</sup>:

- Porcentaje inicial de potasio: 0,11 ( $C_{B0}$ )
- Porcentaje máximo en el borde: 5,37 ( $C_{BS}$ )

En la Figura 141 se presenta el perfil de concentración relativa de K en función de la distancia de penetración por la raíz cuadrada del tiempo de tratamiento  $d/\sqrt{t}$ , para cada una de las temperaturas de trabajo entre 400 °C y 480 °C. La concentración relativa corresponde a la relación entre la concentración a una profundidad determinada y la concentración en borde. A partir de estas curvas se puede calcular el coeficiente de difusión del potasio en el vidrio.

<sup>15</sup> La tabla de valores para la función de error se puede ver en el Apéndice.

<sup>16</sup> Los cálculos para el vidrio 1 sometido a intercambio iónico a 400 °C se presentan en el Apéndice. Los datos correspondientes a las otras temperaturas de tratamiento figuran en los apéndices de la electrónica adjunta.

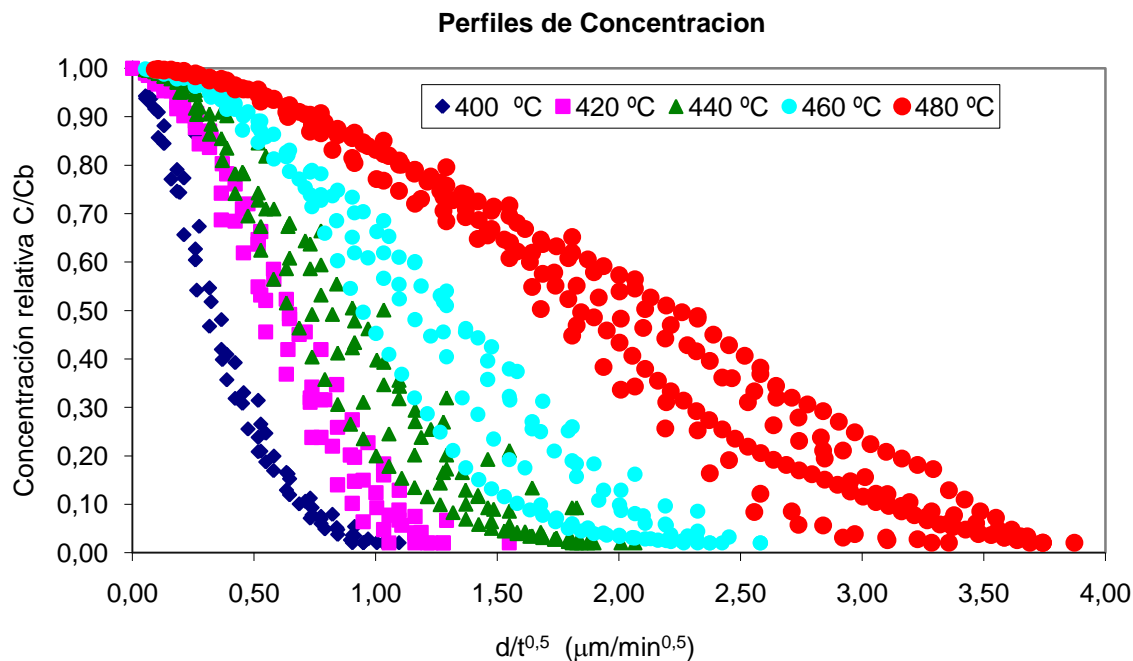


Figura 141. Representación de los perfiles de concentración en muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en nitrato potásico como variación de la concentración relativa en función de la distancia de penetración por la raíz cuadrada del tiempo de tratamiento  $d/\sqrt{t}$ , para cada temperatura fija desde 400 °C a 480 °C.

A continuación se representa la variación del coeficiente de difusión en función de la distancia de penetración para cada temperatura de trabajo y tiempo de tratamiento fijo.

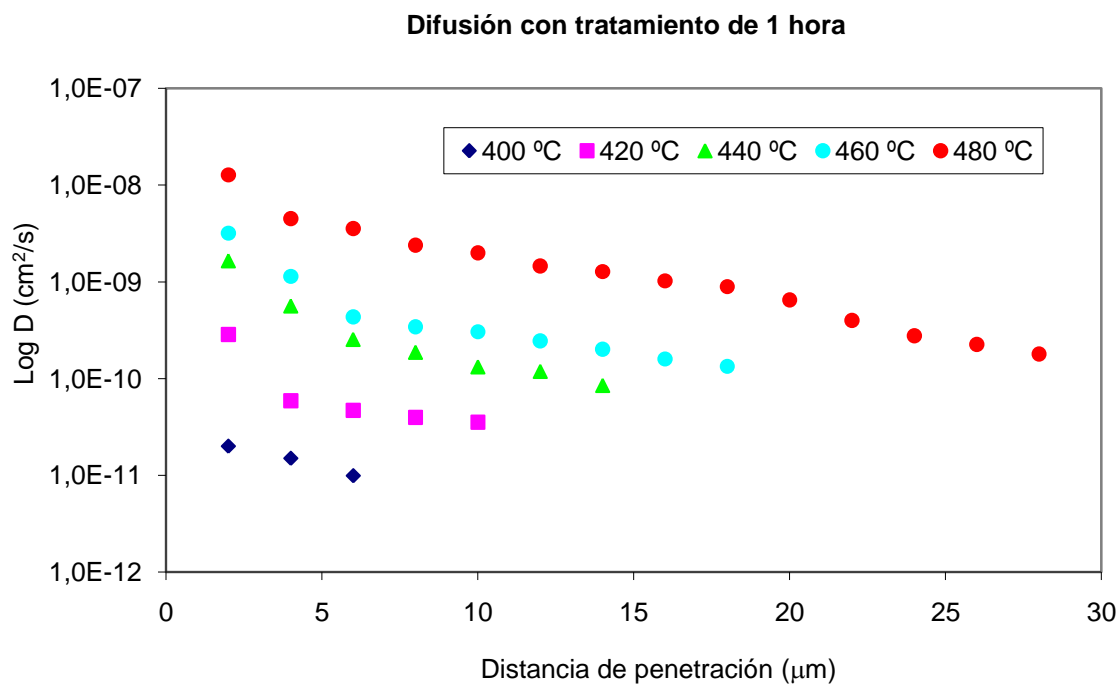


Figura 142 Representación de la variación del coeficiente de difusión en función de la distancia de penetración para cada temperatura de trabajo y tiempo de tratamiento de 1 hora en muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$ .

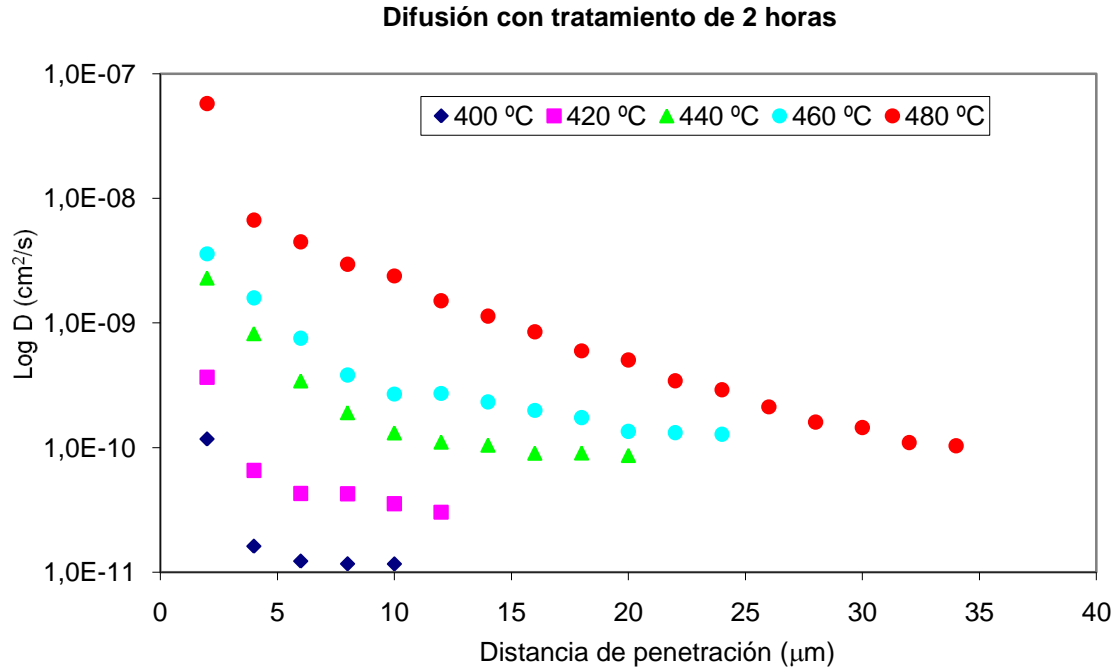


Figura 143. Representación de la variación del coeficiente de difusión en función de la distancia de penetración para cada temperatura de trabajo y tiempo de tratamiento de 2 horas en muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en KNO<sub>3</sub>.

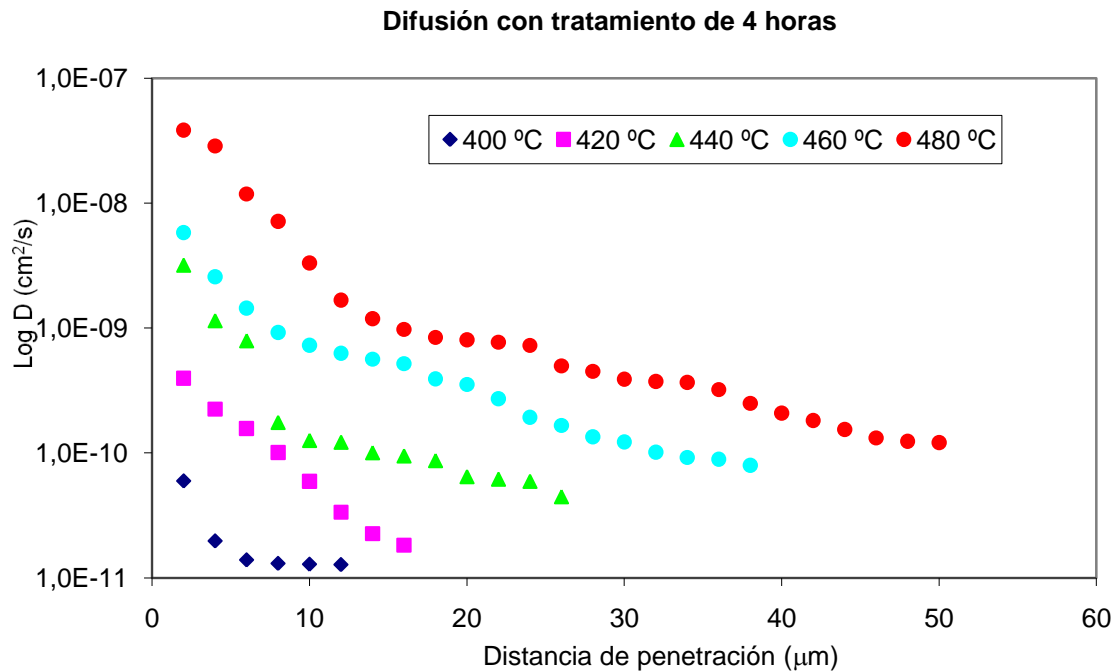


Figura 144. Representación de la variación del coeficiente de difusión en función de la distancia de penetración para cada temperatura de trabajo y tiempo de tratamiento de 4 horas en muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en KNO<sub>3</sub>.

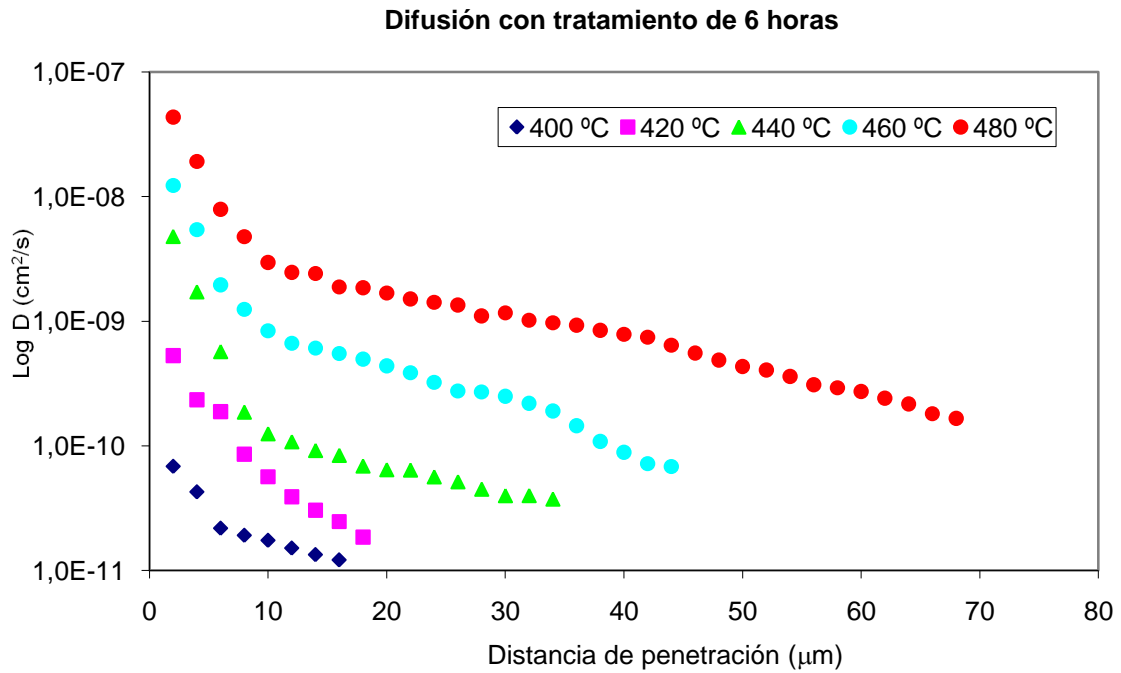


Figura 145 Representación de la variación del coeficiente de difusión en función de la distancia de penetración para cada temperatura de trabajo y tiempo de tratamiento de 6 h en muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$ .

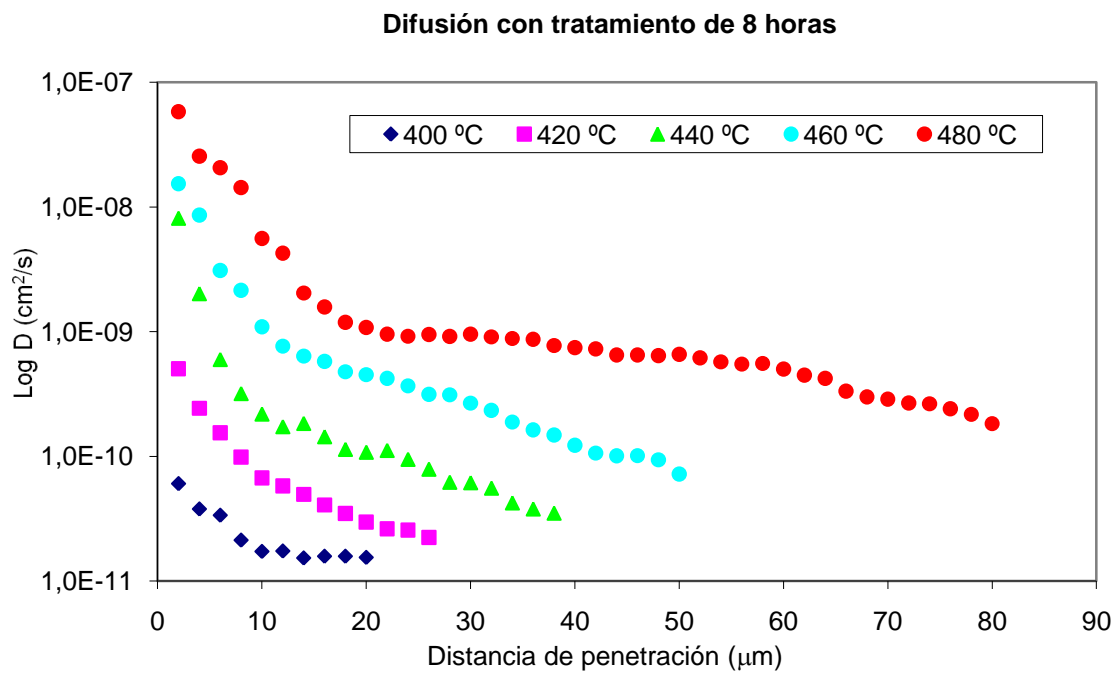


Figura 146. Representación de la variación del coeficiente de difusión en función de la distancia de penetración para cada temperatura de trabajo y tiempo de tratamiento de 8 horas en muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$ .

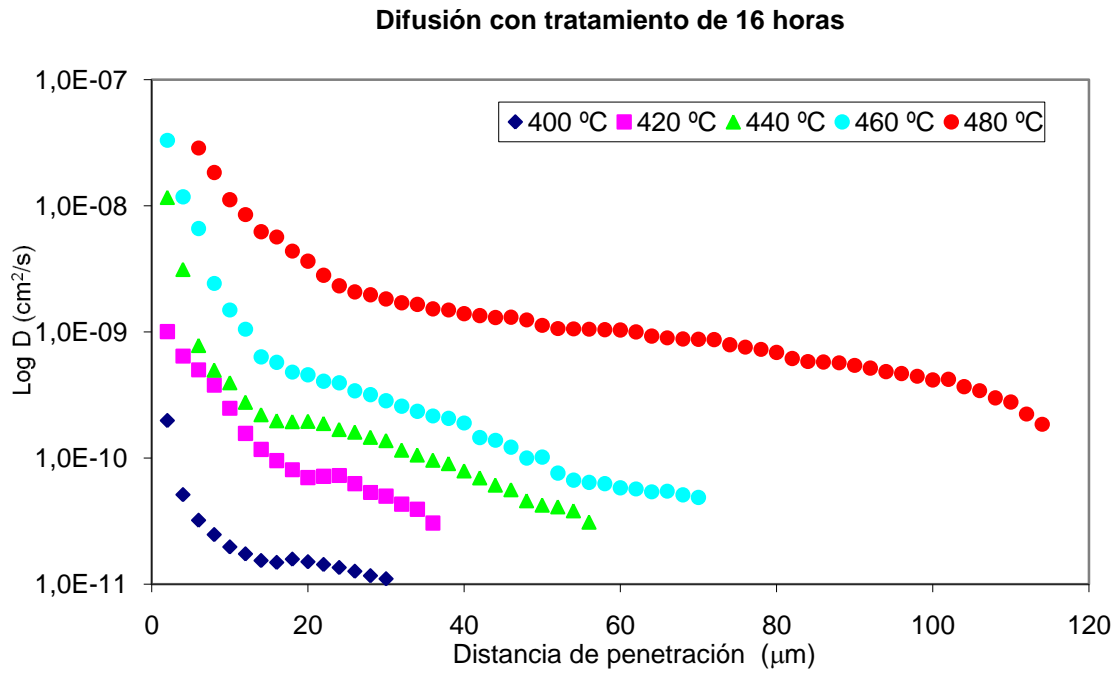


Figura 147. Representación de la variación del coeficiente de difusión en función de la distancia de penetración para cada temperatura de trabajo y tiempo de tratamiento de 16 horas en muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$ .

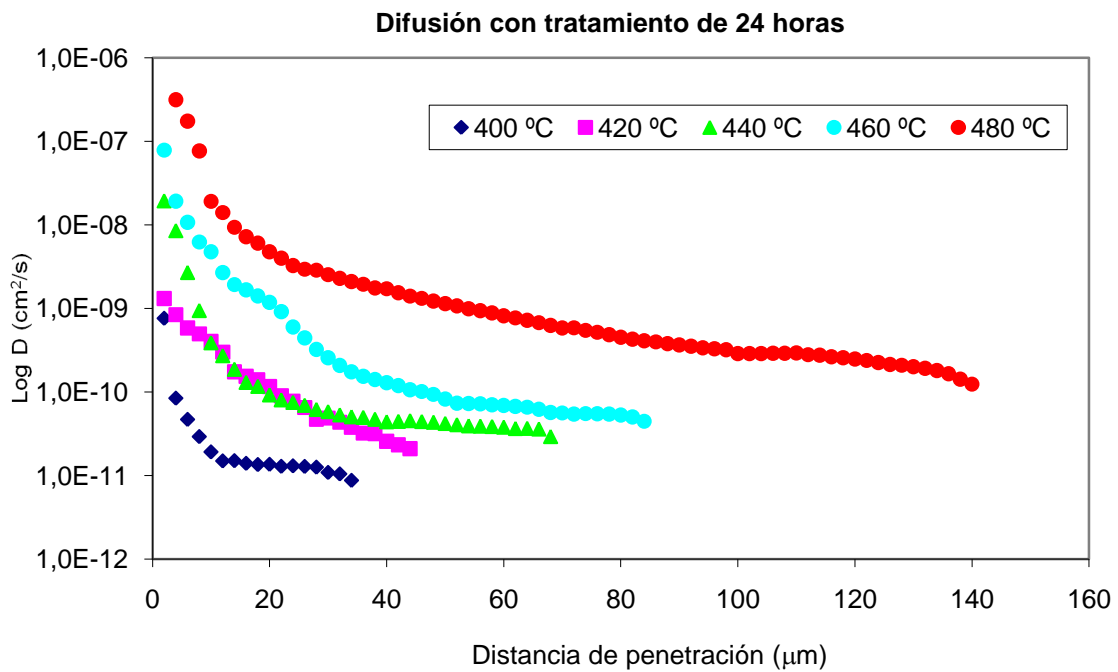


Figura 148. Representación de la variación del coeficiente de difusión en función de la distancia de penetración para cada temperatura de trabajo y tiempo de tratamiento de 24 horas en muestras del vidrio 1 sometidas a intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$ .

Ahora se representa en la Figura 149 el coeficiente de difusión del potasio para cada temperatura en función de la distancia de penetración dividido por la raíz cuadrada del tiempo de tratamiento  $d/\sqrt{t}$ , para cada una de las temperaturas de trabajo entre 400 °C y 480 °C. Se presenta, además, la función potencial para cada temperatura a la que se ajustan los datos experimentales. Esto se debe a que en el vidrio el coeficiente de difusión varía también con la concentración de ión intercambiado.

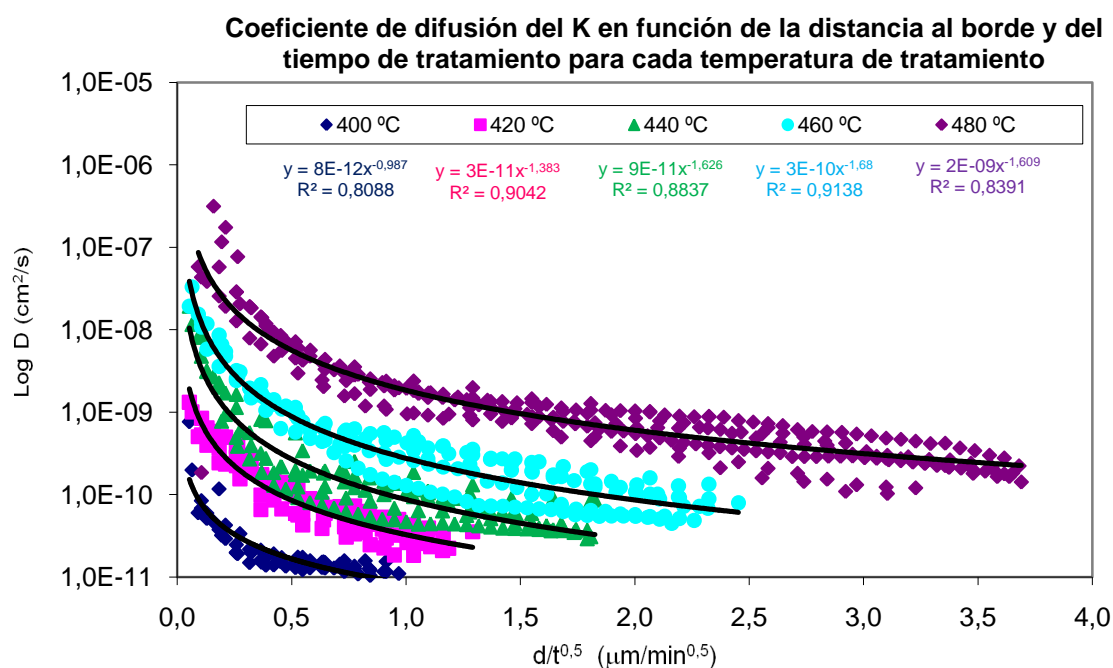


Figura 149. Representación del coeficiente de difusión del K para cada temperatura en función de la distancia de penetración por la raíz cuadrada del tiempo de tratamiento  $d/\sqrt{t}$  para cada una de las temperaturas de trabajo entre 400 °C y 480 °C. Se ajustan los datos experimentales a una función potencial para cada temperatura.

Dado que el coeficiente varía también con la concentración, a continuación se muestra en las figuras 150-154 la variación del coeficiente de difusión del potasio en función de la concentración de potasio presente en el vidrio para cada una de las temperaturas de trabajo.

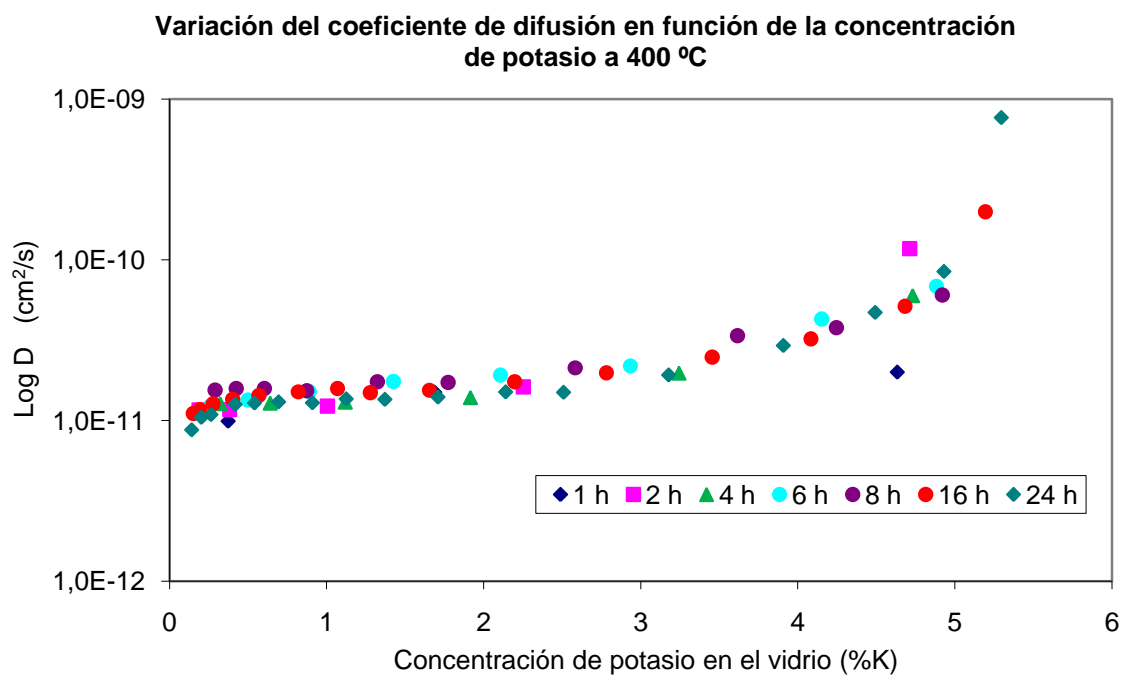


Figura 150. Representación del coeficiente de difusión en función de la concentración de potasio presente en el vidrio para tratamientos de intercambio iónico en KNO<sub>3</sub> a 400 °C.

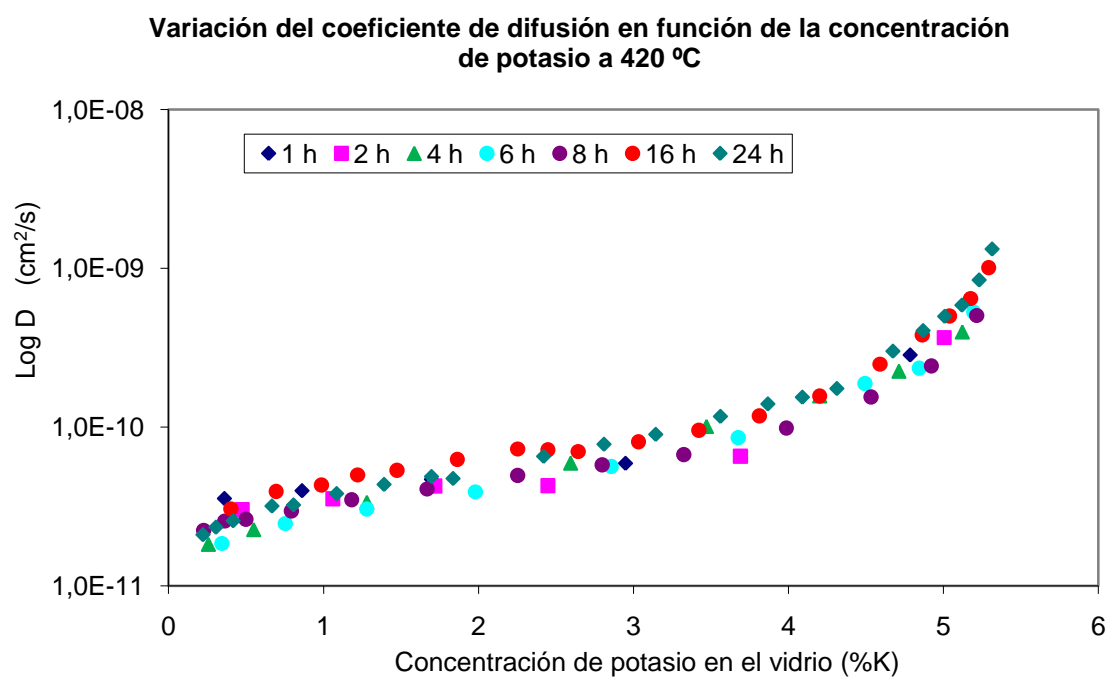


Figura 151. Representación del coeficiente de difusión en función de la concentración de potasio presente en el vidrio para tratamientos de intercambio iónico en KNO<sub>3</sub> a 420 °C.



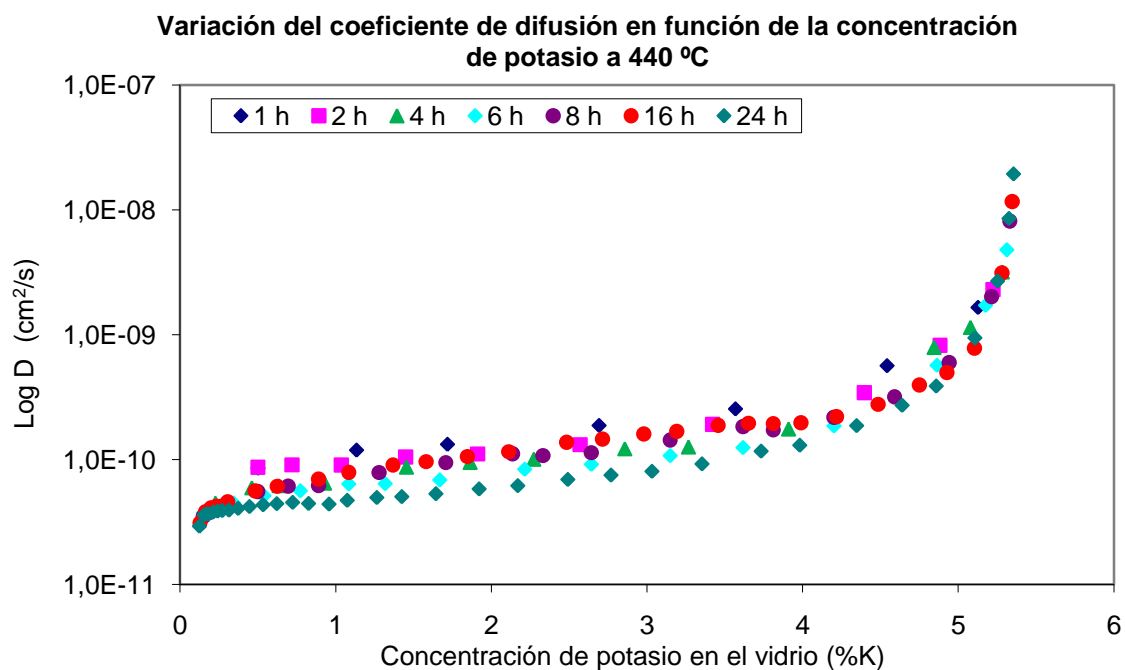


Figura 152. Representación del coeficiente de difusión en función de la concentración de potasio presente en el vidrio para tratamientos de intercambio iónico en KNO<sub>3</sub> a 440 °C.

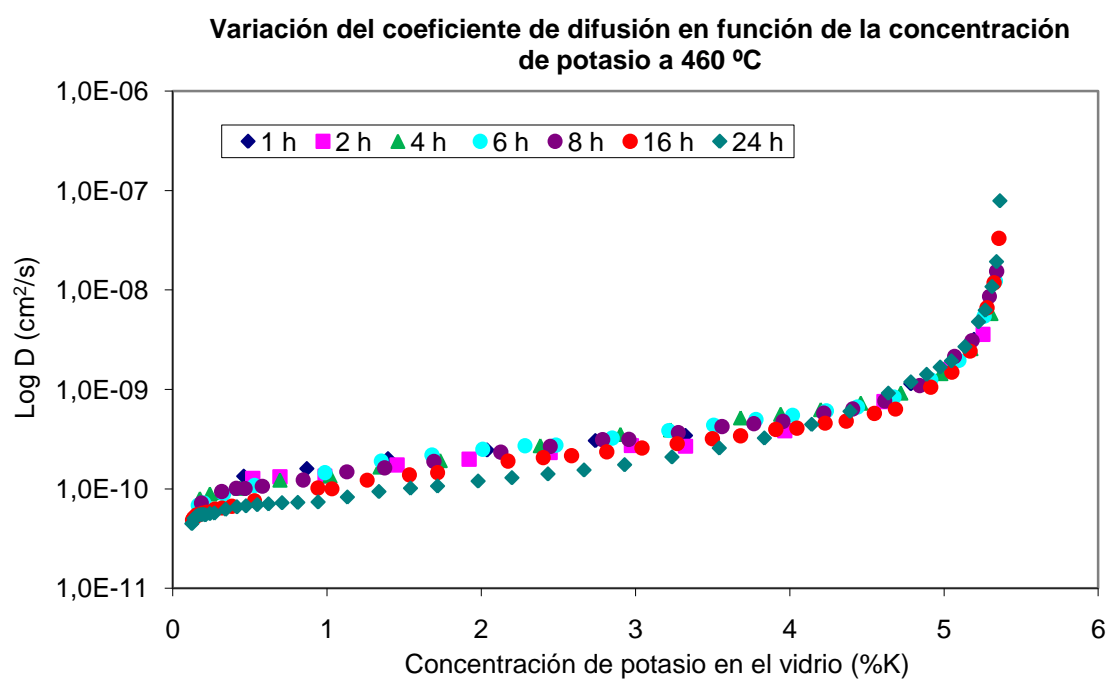


Figura 153. Representación del coeficiente de difusión en función de la concentración de potasio presente en el vidrio para tratamientos de intercambio iónico en KNO<sub>3</sub> a 460 °C.

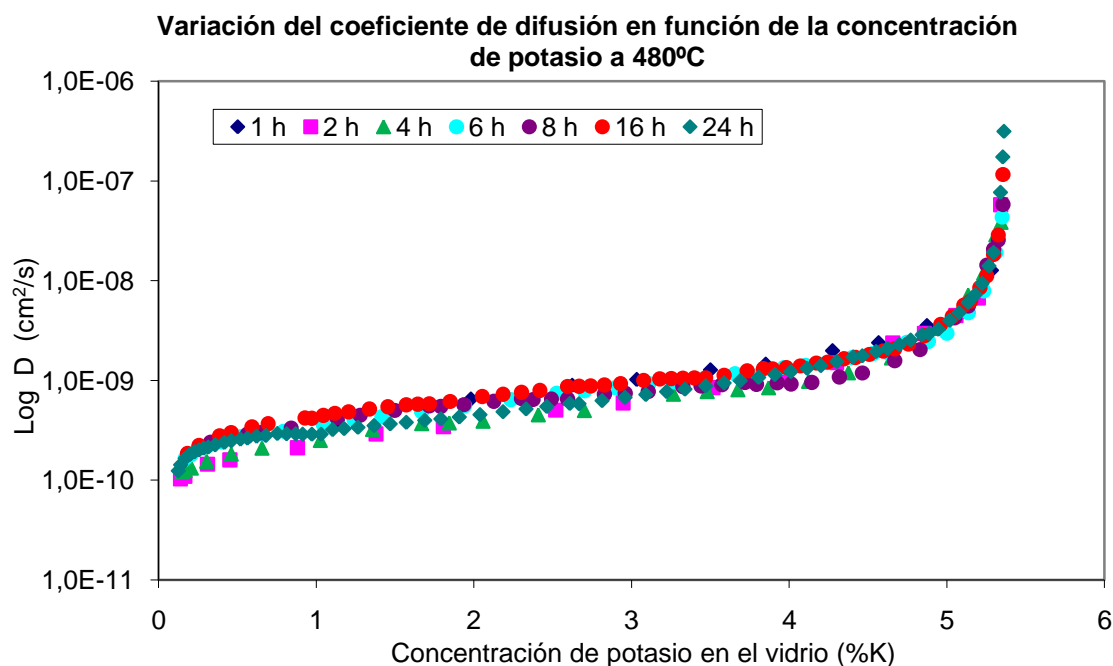


Figura 154. Representación del coeficiente de difusión en función de la concentración de potasio presente en el vidrio para tratamientos de intercambio iónico en  $\text{KNO}_3$  a 480 °C.

### 1.10.2. Discusión

El cambio iónico está regido por un proceso de difusión que, de acuerdo con la ley de Fick, transcurre a cada temperatura con una velocidad directamente proporcional a la raíz cuadrada del tiempo. El tratamiento del problema del intercambio es complejo, pues no se difunde una especie solamente, sino dos que se mueven en sentido contrario y con características iónicas diferentes y, por tanto, con distinto coeficiente de difusión. Los coeficientes de difusión de cada ión ( $D_A$  y  $D_B$ ) varían en el transcurso del proceso. El proceso de difusión es en estado no estacionario y se estudia mediante la segunda ley de Fick <sup>[37]</sup>.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad [19]$$

Partiendo del supuesto de que cada uno de los iones actúa de acuerdo con su coeficiente de autodifusión y del principio de electroneutralidad, Doremus, 1994 <sup>[38]</sup> deduce a partir de la ecuación de Nernst-Planck un coeficiente de interdifusión  $D$  cuyo valor en soluciones ideales viene dado por la siguiente ecuación:

$$D = \frac{D_A \cdot D_B}{X_A \cdot D_A + X_B \cdot D_B} \quad [20]$$

En donde  $X_i$  representa la fracción molar del componente  $i$  en el vidrio.

Además, los coeficientes de difusión varían con la temperatura de acuerdo con la función de Arrhenius:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_{act}}{R \cdot T}\right) \quad [21]$$

En donde  $D_0$  es un factor de frecuencia y  $E_{act}$  es la energía de activación.

Tanto los coeficientes de autodifusión como el de interdifusión han sido medidos para diferentes vidrios con resultados muy diversos incluso en vidrios de la misma composición. En general, el catión más grande es el que tiene un coeficiente de autodifusión más bajo a una temperatura dada y limita, por tanto, la difusión; es por ello que este trabajo se ha centrado el estudio de la difusión en el potasio.

Partiendo de la ecuación [19], en la que  $D$  es el coeficiente de interdifusión independiente de la concentración, se puede describir la variación de la concentración  $C(x,t)$  con la distancia de intercambio y el tiempo. Se delimitan las condiciones de contorno del problema [64] y se obtiene la solución analítica de la ecuación diferencial [19]. La solución a este problema se puede alcanzar de diversas formas (transformadas de Laplace, separación de variables...) [39] con el siguiente resultado:

$$C_B(x,t) = C_{BS} - (C_{BS} - C_{B0}) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad [65]$$

En donde  $C(x,t)$  representa la concentración a la distancia  $x$  después de un tiempo  $t$ .

La expresión  $\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$  es la función de error gaussiana que se define como:

$$\operatorname{erfc}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy \quad [23]$$

En donde  $\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$  se ha reemplazado por la variable  $z$ .

Si se realizan medidas de los perfiles de concentración iónica mediante microsonda electrónica se puede obtener el perfil de concentración de los iones de cambio y, a partir de él, el coeficiente de interdifusión (véanse las figuras 141 a 148).

La composición del vidrio interviene también en la cinética del cambio iónico. Con la introducción de alúmina cuando la relación de  $R_2O/Al_2O_3$  es próxima a uno, siendo R el ión de cambio presente en el vidrio, se ve especialmente favorecida la cinética <sup>[40]</sup>. Esto se atribuye a que la formación de grupos tetraédricos  $[AlO_4]$  hace disminuir el número de oxígenos no puente y aumenta la movilidad de los iones alcalinos  $R^+$ .

En el vidrio estudiado, el coeficiente de difusión no se mantiene constante, como se puede observar en la Figura 149, sino que varía con la concentración de acuerdo a una función potencial, que a su vez varía dependiendo de la temperatura (Arrhenius), de la forma:

$$D = a \cdot c^m \quad [68]$$

Se puede, entonces, definir el coeficiente de difusión en función de la concentración del potasio, que a su vez es dependiente de la temperatura y del tiempo de tratamiento, como se puede ver en la serie de figuras 150-154. Se comprueba que la tendencia es a una curva específica para cada temperatura con dos asíntotas, la concentración inicial del potasio en el vidrio de partida donde el coeficiente de difusión tiende a cero y la máxima concentración que se obtiene en el borde del vidrio, donde el coeficiente de difusión tiende a infinito. Igualmente se comprueba que con el aumento de la temperatura el ajuste de los datos experimentales es mejor, y que a menor temperatura se aprecia una mayor dispersión.

## **2. RESULTADOS INDUSTRIALES**



## 2.1. INTRODUCCIÓN

Los resultados que se exponen a continuación son una muestra del fruto de la colaboración entre el Instituto de Cerámica de Galicia y Vidriomoss SL, de un trabajo que ha sido posible gracias a tres proyectos financiados por la Xunta de Galicia a través de sus programas de inversión en investigación, desarrollo e innovación tecnológica durante los años 2006-2008.

- 2006/CE 105. Desarrollo de procedimientos y equipos para el templado químico de vidrios calco-sódicos.
- 2006/CG 572. Estudio del templado químico de vidrio para su aplicación a la industria del mueble y diseño de los equipos de producción.
- PGIDITDPI073. Implantación del proceso de templado químico de vidrios calco-sódicos en la empresa a escala piloto.

## 2.2. MONTAJE

En colaboración con la empresa Vidriomoss SL, se han llevado a cabo en sus instalaciones unos ensayos en los que se realizó un cambio de escala aprovechando para ello un horno de curvado de vidrio con tapa radiante. Se modificó ligeramente con el fin de efectuar los experimentos y se construyó un contenedor para templado químico adecuado para ensayos con muestras de vidrio de mayor tamaño (200 x 200 mm y diferentes espesores), así como un mecanismo para la inmersión/extracción del vidrio en la sal fundida.

Primero se hizo un montaje pequeño para comprobar el comportamiento de los materiales. Este primer montaje se puede observar en las figuras 155 y 156. Posteriormente se construyó un segundo montaje de mayor tamaño que permitió el templado químico de un mayor número de piezas de vidrio o de piezas de mayor tamaño (Figura 157).



Figura 155. Imagen del contenedor de sales, el soporte y el mecanismo de inmersión/extracción del vidrio del primer montaje dentro del horno industrial de curvado de vidrio y tapa radiante de Vidriomoss SL.



Figura 156. Imagen del contenedor de sales, el soporte y el mecanismo de inmersión/extracción del vidrio del primer montaje dentro del horno industrial de curvado de vidrio y tapa radiante de Vidriomoss SL.





Figura 157. Imagen del contenedor de sales, el soporte y el mecanismo de inmersión/extracción del vidrio del segundo montaje dentro del horno industrial de curvado de vidrio y tapa radiante de Vidriomoss SL.

### 2.3. ENSAYOS INDUSTRIALES

Los resultados que se pasan a exponer a continuación constituyen una muestra del trabajo llevado a cabo en las instalaciones de Vidriomoss SL en colaboración con el Instituto de Cerámica de Galicia durante el período 2006-2008. Se han estudiado los materiales del horno, los mecanismos de inmersión y extracción, el comportamiento de distintas sales de nitrato potásico y los resultados de resistencia a flexión conseguidos al templar vidrios de diferentes espesores y lotes en los dos montajes realizados.

Se realizó una serie de ensayos con probetas de vidrio de 200 x 200 mm y de espesores de 2, 3 y 4 mm que son sometidos a intercambio iónico en nitrato potásico fundido a diferentes temperaturas y tiempos de tratamiento. En las tablas 46 a 48 se muestran los resultados obtenidos una vez analizados en el Instituto de Cerámica de Galicia.

Vidrio de 2 mm			
Tratamiento	Resistencia inicial a flexión (MPa)	Resistencia final a flexión (MPa)	Mejora con respecto a la resistencia inicial
17 h-460 °C	83	240	x 2,9
18 h-460 °C	83	242	x 2,9

Tabla 46. Resultados medios de resistencia a flexión para vidrios de 2 mm tratados en Vidriomoss SL. Se indica el número de veces que se incrementa la resistencia inicial.

Vidrio de 3 mm			
Tratamiento	Resistencia inicial a flexión (MPa)	Resistencia final a flexión (MPa)	Mejora con respecto a la resistencia inicial
10 h-450 °C	56	242	x 3,6
12 h-450 °C	56	237	x 3,6
16 h-450 °C	70	225	x 4,0
17 h-450 °C	70	235	x 4,2
16 h-460 °C	70	234	x 4,2
17 h-460 °C	70	247	x 4,4
18 h-460 °C	70	250	x 4,4
19 h-460 °C	70	260	x 4,6

Tabla 47. Resultados medios de resistencia a flexión para vidrios de 3 mm tratados en Vidriomoss SL. Se indica el número de veces que se incrementa la resistencia inicial. Los dos primeros ensayos corresponden a vidrios con una resistencia inicial de 56 MPa. Los seis últimos a vidrios con una resistencia inicial de 70 MPa.

Vidrio de 4 mm			
Tratamiento	Resistencia inicial a flexión (MPa)	Resistencia final a flexión (MPa)	Mejora con respecto a la resistencia inicial
10 h-470 °C	70	209	x 3,0
17 h-450 °C	70	280	x 4,0
20 h-450 °C	70	260	x 3,7
16 h-460 °C	70	275	x 3,9
20 h-460 °C	70	290	x 4,1

Tabla 48. Resultados medios de resistencia a flexión para vidrios de 4 mm tratados en Vidriomoss SL. Se indica el número de veces que se incrementa la resistencia inicial.

Los espesores de penetración varían entre 25 y 40 micras, según el ensayo.

En la Figura 158 se puede observar una de las muestras templadas en Vidriomoss SL montada para ensayar en la máquina de ensayos de las instalaciones del Instituto de Cerámica de Galicia.



Figura 158. Imagen de una pieza de vidrio templada en Vidriomoss SL montada para ser testada en la máquina de ensayos de las instalaciones del Instituto de Cerámica de Galicia.

En la Figura 159 se puede ver una de las muestras templadas en Vidriomoss SL después de ser ensayada a rotura en la máquina de ensayos de las instalaciones del Instituto de Cerámica de Galicia. Se aprecia como rompe en trozos de vidrio grandes.



Figura 159. Imagen de una pieza de vidrio templada en Vidriomoss SL ensayada en la máquina de ensayos de las instalaciones del Instituto de Cerámica de Galicia.

## 2.4. DISCUSIÓN

Se puede decir que se ha conseguido con éxito el cambio de escala realizado en Vidriomoss SL, en el cual se han templado químicamente vidrios de 2, 3 y 4 mm de espesor (véanse las tablas 45 a 47). Se ha logrado templar vidrios de 2 mm de espesor y alcanzar una resistencia a flexión de 240 MPa, 3 veces superior a la inicial del vidrio; y vidrios de 3 mm de espesor con hasta 260 MPa de resistencia, 4,6 veces superior a la inicial. Si los comparamos con un vidrio comercial de 3 mm de espesor y templado térmicamente, las resistencias obtenidas son de 250-260 MPa para el vidrio templado químicamente y 150-160 MPa para el vidrio templado térmicamente.

Se han templado también vidrios de 4 mm de espesor y obtenido una resistencia de hasta 290 MPa, cuatro veces superior a la inicial. Estos se han comparado con vidrios de 4 mm de espesor templados térmicamente y de resistencia a flexión de 170 MPa.

Se observa, entonces, que el templado químico realizado en las instalaciones de Vidriomoss SL ha tenido éxito, al lograrse resultados que no son solo superiores a los comparados con vidrios procedentes del templado térmico, sino que presentan espesores

de capa de 30 a 40 micras, lo que los convierte en viables para su comercialización y hace que cumplan con la normativa europea en cuanto a las siguientes normas UNE:

- UNE 43-713-80. Ensayos de vidrio. Vidrio plano. Resistencia a la flexión. Determinación del módulo de rotura.
- UNE 43-721-84. Ensayos de vidrio. Medida de la dureza Knoop.
- UNE EN 12337-1. Vidrio para la edificación. Vidrio de silicato sodocálcico endurecido químicamente. Parte 1: Definición y descripción.

Los resultados obtenidos, aun no siendo óptimas las condiciones de trabajo, son superiores a los resultados de resistencia a flexión para vidrios comerciales templados térmicamente y superan con amplitud la exigencia de resistencia a flexión mínima requerida en la norma UNE EN 12337-1, que es de 150 MPa.

Se puede considerar el cambio de escala todo un éxito, pues aunque las condiciones de trabajo varían con respecto a las empleadas en el laboratorio, los resultados son excelentes y similares a los obtenidos en el laboratorio.

El vidrio templado químicamente es un producto muy estimado por su resistencia a flexión (mayor que la de un vidrio templado térmicamente) y su buena estabilidad térmica, el alto grado de suavidad que presenta, la no deformación, y porque no hay riesgo de que se produzca una rotura instantánea y se pueden variar fácilmente las condiciones del proceso cuando se necesite, como para el caso del vidrio extrafino, el de formas especiales o los vidrios de gran superficie. Otras ventajas del vidrio templado químicamente frente al templado térmicamente son estas:

- La ausencia de distorsiones ópticas, lo que implica aplicaciones como vidrio óptico.
- Pueden templarse vidrios de espesores menores de 3 mm hasta un mínimo de 0,5 mm.
- Se pueden temprar en un mismo baño vidrios de diferentes formas, espesores y colores.
- El vidrio puede retocarse posteriormente (cortarse, pulirse, curvarse...).

En cuanto a los inconvenientes frente al vidrio templado térmicamente, podemos citar los siguientes:

- Al contrario de lo que ocurre con los vidrios térmicamente templados, en caso de rotura este vidrio se fragmenta del mismo modo que los vidrios no templados, con aristas que pueden ser altamente lesivas para las personas, por lo que no es un vidrio de seguridad.
- Presenta desventajas económicas.

**En cuanto a los usos comerciales del vidrio templado químicamente, este se puede comercializar como:**

- Vidrio óptico.
- Vidrio para parabrisas de aviones, trenes, barcos y coches.
- Aplicaciones arquitectónicas de alta calidad.
- Paneles de instrumentos ópticos y electrónicos.
- Células solares.
- Ventanas sometidas a esfuerzos extra.

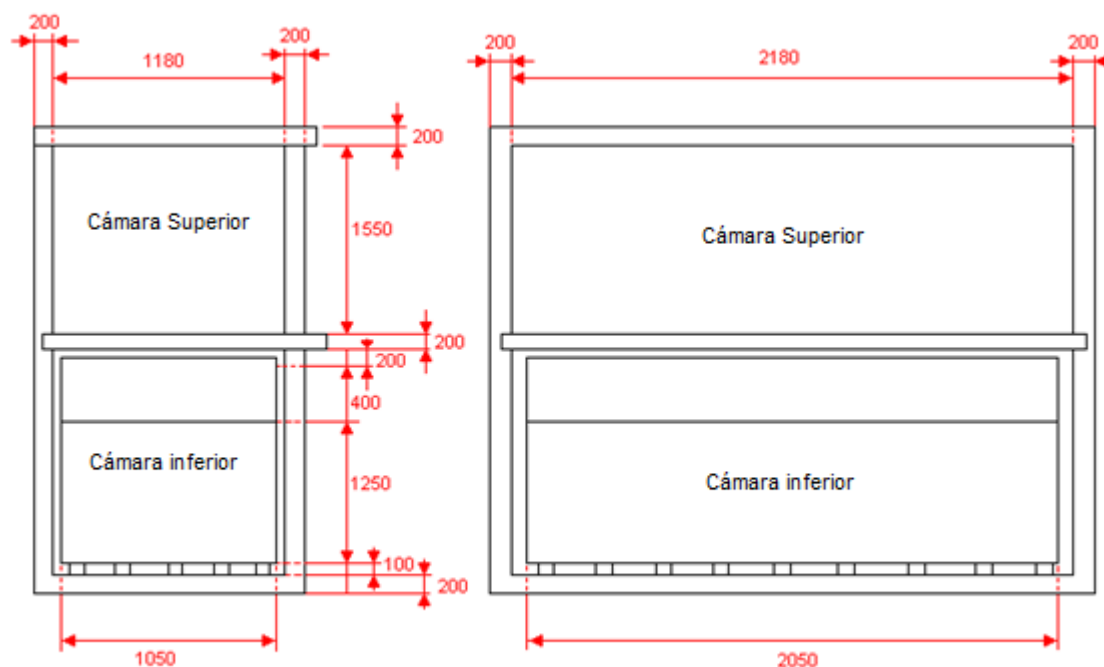
**Se convierte en necesario siempre que se den las siguientes condiciones:**

- Cuando el espesor del vidrio que debe templarse sea menor de 3 mm.
- Cuando se desea conseguir una resistencia mecánica superior a la que proporciona el templado térmico.
- Cuando se desea conseguir óptimas propiedades ópticas.
- Cuando se desea conseguir una resistencia al impacto superior a la que proporciona el templado térmico.
- Cuando se quiere obtener vidrio con curvaturas altamente complejas.
- Cuando se quiere tratar (cortar, pulir...) posteriormente el vidrio.

## 2.5. PROYECTO DEL HORNO INDUSTRIAL

Con los datos obtenidos se decidió hacer un esquema de un posible horno industrial que permita el tratamiento de piezas de vidrio más grandes y de viabilidad comercial. El equipo se diseña para un trabajo en continuo, manteniendo la sal fundida y a temperatura estable, y con una cámara superior que permita el calentamiento y enfriamiento del vidrio que vaya a templarse químicamente. Se piensa, además, en que sea versátil en cuanto a las formas y tamaños de las piezas de vidrio que se quieran tratar.

Este diseño permite el templado de piezas rectangulares de dimensiones máximas 2000 x 1250 mm y de espesores variables.



Altura total mínima: 4,104 m

Volumen total de la cámara superior: 3,99 m<sup>3</sup>

Ancho total mínimo: 1,584 m

Volumen total de la cámara inferior: 5,07 m<sup>3</sup>

Profundidad mínima: 2,584 m

Volumen de sal fundida: 2,69 m<sup>3</sup>

Figura 160. Esquema del horno industrial propuesto para el templado químico de vidrio en Vidriomoss SL.

Con los datos anteriores, se procedió, en colaboración con Vidriomos SL, al diseño de un horno de doble cámara, una superior que funciona en discontinuo y una inferior que funciona en continuo; las dos trabajan de forma independiente. La cámara inferior contiene el tanque de sal fundida a la temperatura de trabajo. La superior se utiliza para acondicionar el vidrio antes y después de ser tratado, es decir, sirve como cámara de carga del vidrio, de calentamiento de este hasta la temperatura de trabajo y de enfriamiento controlado una vez tratado en la cámara inferior, y también de descarga para su posterior lavado y secado. Ambas cámaras se comunican con un fondo móvil de pared aislante, de modo que se pueda variar la temperatura en una de ellas con independencia de la temperatura de la otra.

**Los datos concretos relativos al diseño, los materiales utilizados, la potencia del horno, los sistemas de calentamiento y enfriamiento, los sistemas de control, el coste total de construcción y los costes de operación realizados en colaboración con Vidriomoss SL no se publican en este trabajo por acuerdo de confidencialidad.**



## VII. RESUMEN Y CONCLUSIONES



1. Se ha efectuado una extensa revisión bibliográfica (publicaciones, patentes y normativa) y un estudio del estado del arte de los procesos de intercambio iónico en vidrios, no solo sódico-cálcicos, sino también de otras composiciones y aplicaciones.
2. Se ha valorado la mejor alternativa para el templado de vidrio sódico-cálcico comercial del proceso *float* y decidido que el procedimiento que se seguiría era el templado en un baño de nitrato potásico a temperaturas inferiores a la temperatura inferior de recocido o *strain point* del vidrio.
3. Se ha estudiado y comprobado la estabilidad del nitrato potásico a temperaturas inferiores al punto inferior de recocido o *strain point* del vidrio.
4. Se ha realizado un estudio de la resistencia a flexión a tres puntos, microdureza Knoop y módulo de Young de dos vidrios de diferente procedencia y distintas propiedades mecánicas iniciales.
5. Se ha conseguido mejorar la resistencia a flexión 4,9 veces la resistencia de partida del vidrio 1 con un valor final de 294 MPa frente a los 60 MPa iniciales para un tratamiento de 72 horas a 360 °C en nitrato potásico.
6. Se ha conseguido mejorar la resistencia a flexión 4,1 veces la resistencia de partida del vidrio 2 con un valor final de 375 MPa frente a los 91 MPa iniciales para un tratamiento de 72 horas a 360 °C en nitrato potásico.
7. Se ha demostrado que a partir de dos vidrios de composición muy similar, pero de diferente origen y propiedades iniciales, se puede mejorar la resistencia a flexión de ambos, aunque el comportamiento final y las condiciones de operación pueden ser distintos debido al diferente tiempo de relajación de las tensiones inducidas, que depende de la viscosidad del vidrio y de su historia térmica.
8. Se ha determinado que para llevar a cabo cualquier proceso de intercambio iónico para inducir tensiones a compresión es necesario asegurar una trazabilidad en origen del vidrio o, en su defecto, hacer un pequeño estudio previo que fije las condiciones ideales de operación.
9. Se ha conseguido mejorar la microdureza Knoop mediante la inducción de tensiones a compresión: la microdureza Knoop inicial del vidrio 1 hasta un 12% y hasta un 14 % la microdureza inicial del vidrio 2 en varios de los tratamientos.

10. Se ha conseguido mejorar el módulo de Young mediante la inducción de tensiones a compresión: el módulo de Young inicial del vidrio 1 hasta un 4,95% y hasta un 3,2% el módulo de Young inicial del vidrio 2 para un tratamiento a 360 °C durante 72 horas en nitrato potásico.

11. Se ha estudiado la penetración iónica en el proceso de intercambio iónico en nitrato potásico, determinado que es independiente del vidrio sódico-cálcico estudiado y que varía linealmente con la raíz cuadrada del tiempo de tratamiento en minutos. Se consigue una penetración de 140 micras en el vidrio 1 para un tratamiento a 480 °C durante 24 horas.

12. Se ha estudiado la capa de vidrio que queda sometida a tensiones de compresión tras el intercambio iónico de vidrios sódico-cálcicos en nitrato potásico, mediante el estudio de la birrefringencia del vidrio.

13. Se ha determinado que el espesor de la capa a compresión es independiente del vidrio sódico-cálcico estudiado y varía linealmente con la raíz cuadrada del tiempo de tratamiento en el proceso de intercambio iónico en nitrato potásico. Se consigue un espesor de capa a compresión de 137 micras en el vidrio 1 para un tratamiento a 480 °C durante 24 horas.

14. Se ha establecido que el espesor de la capa sometida a compresión coincide con la penetración iónica aunque la intensidad de las tensiones no sea la misma debido al diferente tiempo de relajación de los vidrios sódico-cálcicos sometidos a un proceso de intercambio iónico en nitrato potásico.

15. Se han realizado diversos pretratamientos del vidrio en base a la bibliografía estudiada sin que se haya logrado que sean efectivos, mejorando muy poco la resistencia a flexión. Como máximo se mejora la resistencia hasta un 4% para muestras pretratadas en nitrato sódico, hasta un 12% para muestras recocidas y hasta un 5% para muestras pretratadas en una disolución 1N de HCl.

16. Se ha estudiado el proceso de intercambio iónico de un vidrio sódico-cálcico en un baño de nitrato potásico con tiempo fijo de tratamiento y temperatura variable.

17. Se ha demostrado que se pueden diseñar los perfiles de intercambio mediante la variación de la temperatura durante el proceso de intercambio iónico de un vidrio sódico-cálcico en nitrato potásico, lo que permite obtener perfiles de penetración más

duraderos sin que la resistencia a flexión se vea mermada. Se han obtenido resistencias a flexión y penetraciones iónicas en 14 horas de tratamiento y temperatura variable similares a los valores que se obtienen para 24 horas de tratamiento y temperatura fija de templado.

18. Se ha estudiado la influencia del espesor del vidrio en las propiedades mecánicas de un vidrio sódico-cálcico que ha sido sometido a intercambio iónico en nitrato potásico, y determinado que el templado químico, al contrario que el térmico, funciona mejor con espesores pequeños, iguales o menores a 4 mm.

19. Se ha determinado que tanto la penetración iónica como el espesor de la capa sometida a compresión de un vidrio sódico-cálcico implicado en un proceso de intercambio iónico en nitrato potásico son independientes del espesor del vidrio.

20. Se ha realizado un estudio estructural de la superficie de los vidrios sódico-cálcicos sometidos a un proceso de intercambio iónico en nitrato potásico mediante *scattering* de rayos X.

21. Se ha determinado mediante el estudio estructural por *scattering* de rayos X que, en el proceso de intercambio iónico potasio por sodio en nitrato potásico de un vidrio sódico-cálcico, el potasio introduce orden en el sistema y provoca un desplazamiento de la banda a ángulos mayores, a la vez que un estrechamiento de esta. Se consigue desplazar el centro de gravedad desde  $2\theta$  igual a 25,634 para el vidrio 2 sin tratamiento hasta 27,319 para un tratamiento a 420 °C y 72 horas y disminuir el área neta de 420,3 a 321,9.

22. Se ha logrado con éxito el control de las zonas de intercambio mediante el apantallamiento con un recubrimiento de oro realizado por *sputtering* de una zona que no desea ser intercambiada durante el proceso.

23. Se ha determinado que se produce un aumento del índice de refracción ligado al espesor de la capa intercambiada al someter un vidrio sódico-cálcico a un proceso de intercambio iónico en nitrato potásico. El índice de refracción para el experimento realizado a 380 °C durante 6 horas aumenta de 1,5200 en la zona sin intercambio iónico hasta un máximo en el borde de intercambio de 1,5273 y con un índice de refracción efectivo para las 10 micras de intercambio de 1,5263.

24. Se ha realizado un estudio de la difusión iónica del potasio procedente del nitrato potásico fundido al intercambiarse por sodio de la superficie de un vidrio sódico-cálcico.

25. Se ha determinado el coeficiente de difusión del potasio, que depende de la temperatura (Arrhenius), del tiempo de tratamiento y de la concentración del potasio en el vidrio sódico-cálcico, y obtenido funciones potenciales para cada temperatura de tratamiento que relacionan el coeficiente de difusión ( $D$ ) con la distancia de penetración

( $d$ ) y el tiempo de tratamiento de la forma:  $D = K_1 \left( \frac{d}{\sqrt{t}} \right)^{K_2}$ , donde  $K_1$  y  $K_2$  son constantes.

26. Se ha conseguido la colaboración efectiva con Vidriomoss SL, una empresa de vidrio ligada a la construcción, el diseño y la náutica deportiva.

27. Se ha conseguido trasladar los conocimientos adquiridos en este trabajo a Vidriomoss SL y realizar pruebas en sus instalaciones.

28. Se ha efectuado un escalado en las instalaciones de Vidriomoss SL del proceso llevado a cabo en el laboratorio, el cual ha resultado un éxito al conseguir resistencias a flexión entre 3 y 5 veces la inicial del vidrio, aun cuando las condiciones de operación no eran las óptimas. Se han obtenido valores de resistencia a flexión de hasta 260 MPa para un vidrio de 3 mm y resistencia a flexión inicial de 56 MPa, muy superior a los 150 MPa que se consiguen por templado térmico del mismo vidrio.

Para vidrios de 4 mm se consigue una resistencia a flexión de hasta 290 MPa y resistencia a flexión inicial de 70 MPa, muy superior a los 170 MPa que se alcanzan por templado térmico del mismo vidrio. Estos vidrios templados químicamente en nitrato potásico cumplen ampliamente las exigencias de la normativa europea especificadas en la norma UNE EN 12337-1. Vidrio para edificación. Vidrio de silicato sodocálcico endurecido químicamente. Parte 1: definición y descripción.

29. Se ha realizado, en colaboración con Vidriomoss SL, un estudio de los materiales adecuados para los equipos de templado químico y el diseño de un horno de templado químico que optimiza las condiciones de operación, así como también permite una alta versatilidad en lo que se refiere a las piezas de vidrio que se pueden temprar, desde hojas planas de amplias dimensiones hasta diseños curvos con formas complejas.

El horno ha de ser doble, con una cámara en continuo que contenga el baño de sal y una cámara en discontinuo que permita acondicionar el vidrio antes y después de ser sometido a intercambio iónico, para minimizar así los costes de operación.





## VIII. BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA



1. Fernández Navarro, J. M. “El vidrio”. Colección Textos Universitarios nº 6. 2ª Ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas – Fundación Centro Nacional del Vidrio – Real Fábrica de Cristales de la Granja, Madrid 1991.
2. Perseus Digital Library. “The natural history. Pliny the Elder”. Charp. 65 (26) Ed. John Bostock, M.D., F.R.S. H.T. Riley. London. Dirección en Internet: <http://www.perseus.tufts.edu/cgi-bin/ptext?doc=Perseus%3Atext%3A1999.02.0137&query=head%3D%232556>
3. Flinders Petrie, W. M. “Syria and Egypt: From the Tell el Amarna Letters” Edit. Elibron Classics Book, Adamant Media Corporation, London 2001.
4. Forbes, R. J. “Studies in ancient technology”. Edit. Brill, Leiden 1956.
5. Fieschi, R. “De la piedra al láser”. Ediciones del Serbal S.A., Barcelona 1983.
6. Dodwell, C. R. “The various arts. De diversis artibus”. Oxford Clarendon Press, 1986.
7. Planell, L. “Vidrio”. Edit. Emporium, Barcelona 1948.
8. Pérez Bueno, L. “Real Fábrica de cristales de San Ildefonso (La Granja); antecedentes y apuntes para su historia”. Arte Español, 15 (1926) 9-15.
9. Ruiz Alcón, Mª. T. “Vidrio y cristal de la Granja”. Edit. Instituto Diego Velázquez del CSIC, Madrid 1962.
10. Vogel, W. “Chemistry of glass” Edit. by N. Kreidl. The American Ceramic Society, Westerville, Ohio 1985.
11. Diccionario online de la Real Academia Española de la lengua (RAE)- 22ª Edición. <http://www.rae.es/rae.html>
12. Callister, W. D. Jr. “Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales”. Edit. Reverté, S.A., Barcelona 1995.
13. Paul, A. “Chemistry of glasses”. Edit. Chapman and Hall Ltd, London 1982.
14. ASTM C 162-85 “Standard definitions of terms relating to glass and glass products”, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 15.02, American Society for Testing and Materials.
15. Morey, G. W. “The properties of glass” Edit. Reinhold Publishing Corporation, New York 1945.
16. Tool, A. Q. “Relation between inelastic deformability and thermal expansion of glass in its annealing range”. Journal of the American Ceramic Society, 29 (1946) 9 240-253.
17. Fajans, K. A. “Textbook of a practical physical chemistry” Edit. University Press, London 1930.
18. Pauling, L. “The nature of chemical bond” Edit. Cornell University Press, New York 1948.
19. Zachariasen, W. H. “The atomic arrangement in glass”. Journal of the American Ceramic Society, 54 [10] (1932) 3841-3851.
20. Goldschmidt, V. M. “Crystal structure and chemical constitution”. Transactions of the Faraday Society articles, 25(1929) 253-283.

21. Lebedev, A. A. "On polymorphism and annealing of glass" Transactions of the Optical Institute Petrograd 2 (1921) 10.
22. Warren, B. E. "X- ray determination of the structure of glass" Journal of the American Ceramic Society, 17 [8] (1934) 249-254.
23. Bischof, J.; Warren, B. E. "X-ray diffraction study of soda-boric oxide glass". Journal of the American Ceramic Society, 21 [8] (1938) 287-293.
24. Krogh-Moe, J. "The structure of vitreous and liquid boron oxide". Journal of non crystalline solids, 1 (1969) 269-284.
25. Le Bourhis, E. "Glass: mechanics and technology". Edit. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim 2008.
26. Sosman, R. B. "The phases of silica" Edit. Rutgers University Press, New Jersey 1965.
27. BS 3828 – 1973. "Specification for crystal glass"- British Standards.
28. [www.pilkington.com](http://www.pilkington.com/europe/spain/spanish/about+pilkington/this+is+pilkington/our+technology+and+processes/default.htm)  
<http://www.pilkington.com/europe/spain/spanish/about+pilkington/this+is+pilkington/our+technology+and+processes/default.htm>
29. Naray-Szabo, I.; Ladik, J. "Strength of silica glass". Nature, 188 (1960) 226-227.
30. Inglis, C. E. "Stresses in a plate due to pressure of cracks and sharp corners". Transactions of the Royal Institute of Naval Architects, 55 [1] (1913) 219.
31. Griffith, A. A. "The phenomena of rupture and flow in solids". Philosophical Transactions of the Royal Society, London, A 221 (1920) 163-198.
32. Irwin, G. R. "Analysis of stresses and strains near the end of a crack traversing a plate". Journal of Applied Mechanics, 24 (1957) 361-364.
33. Nordberg, M. E.; Mochel, E. L.; Olcott, J.S and Garfinkel, H. M. "Strengthening by ion exchange". Journal of the American Ceramic Society, 47 [5] (1964) 215-219.
34. Gy, R. "Ion exchange for glass strengthening". Materials Science & Engineering B. 149 [2] (2008) 159-165.
35. Garfinkel, H. M. "The thermal fatigue of glass and glassceramics strengthened by ion exchange". Sympos. sur la surface du verre et ses traitements modernes, Luxembourg, Unión Scientifique Continentale du Verre, 165-180 (1967).
36. Bartholomew, R. F. "Ion-Exchange" Engineered Materials Handbook Vol. 4 -Ceramic and Glasses – ASM Internacional (1991) 460-463.
37. Welty, J. R.; Wicks, C. E.; Wilson, R. E. "Fundamentos de transferencia de momento, calor y masa". Edit. Limusa S.A., México D.F. 1997.
38. Doremus, R. H. "Glass science" 2<sup>nd</sup> Edition. Wiley Interscience. John Wiley & Sons Inc., New York 1994.
39. Crank, J. "Mathematics of Diffusion". Oxford University Press, London 1956.
40. Burggraaf, A. J.; Cornelissen, J. "The strengthening of glass by ion exchange. Part.I. Stress formation by ion diffusion in alkali aluminosilicate glass". Physics and Chemistry of Glasses, 5 [5] (1964) 123-129.

41. Ainsworth, L. "The diamond pyramid hardness of glass in relation to the strength and structure of glass". *Journal of the Society of Glass Technology*, 38 (1954) 479-547.
42. Kistler, S. S. "Stresses in glass produced by nonuniform exchange of monovalent ions". *Journal of the American Ceramic Society*, 45 [2] (1962) 59-68.
43. Ward, J. B.; Sugarman, B.; Symmers, G. "Studies on the chemical strengthening of soda lime-silica glass". *Glass Technology* 6 (1965) 90-97.
44. García Verduch, A.; Fernández Navarro, J. M<sup>a</sup>. "Tratamiento de cambio iónico en los vidrios". *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 8 [2] (1969) 171-198.
45. Fernández Navarro, J. M<sup>a</sup>; Orgaz, F. "Efectos del cambio iónico a baja temperatura sobre la resistencia mecánica y la microdureza de un vidrio sílico sódico-cálcico industrial". *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 13 [6] (1974) 549-556.
46. Ramaswamy, R. V. "Ion-Exchanged Glass Waveguides: A Review" *Journal of Lightwave Technology* 6 [6] (1988) 984-1002.
47. Tagantsev, D. K. "Ion-exchange processing of glasses under non-isothermal conditions" *Journal of Non-Crystalline Solids* 243 (1999) 185-191.
48. Belyaev, M. V. "Model of reaction-diffusion process during ion exchange in multicomponent glass" *Doklady Physical Chemistry* 377 [4-6] (2001) 109-111.
49. Li, G.; Winick, K. A. "A comprehensive modeling study of Ag<sup>+</sup> ion-exchange channel waveguide fabrication" *Conference on Lasers & Electro-Optics (CLEO)* Optical Society of America 2005.
50. Saggiaro, B. Z.; Ziemath, E.C. "Diffusion coefficient of K<sup>+</sup> in ion exchanged glasses calculated from the refractive index and the Vickers hardness profiles" *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 3567-3571.
51. Quaranta, A.; Cattaruzza, E.; Gonella, F. "Modelling the ion exchange process in glass: Phenomenological approaches and perspectives" *Materials science & engineering. B, Solid-state materials for advanced technology* 149 [2] (2008) 133-139
52. Abou-el-Leil, M.; Leonberger, F. "Model for Ion-Exchanged Waveguides in Glass" *Journal of American Ceramic Society* 71 [6] (1988) 497-502.
53. West, B. R.; Madasamy, P.; Peyghambarian, N.; Honkanen, S. "Modeling of ion-exchanged glass waveguide structures" *Journal of Non-Crystalline Solids* 347 (2004) 18-26.
54. Sglavo, M.V. "Flaw-Intensive Ion-Exchanged Glass. II, Production and Mechanical Performance" *Journal of American Ceramic Society* 84 [8] (2001) 1832-1838.
55. Sglavo, M.V.; Prezzi A.; Alessandrini, M. "Processing of glasses with engineered stress profiles" *Journal of Non-Crystalline Solids* 344 (2004) 73-78.
56. Shen, J.; Green, D. J.; Tressler, R. E; Shelleman, D. L. "Stress relaxation of a soda lime silicate glass below the glass transition temperature" *Journal of Non-Crystalline Solids* 324 (2003) 277-288.
57. Shen, J.; Grenn, D. J. "Variable-Temperature Ion-Exchanged Engineered Stress Profile (ESP) Glasses" *Journal of American Ceramic Society* 86 [11] (2003) 1979-1981

58. Shen, J.; Grenn, D. J. "Prediction of stress profiles in ion exchanged glasses" *Journal of Non-Crystalline Solids* 344 (2004) 79-87.
59. Connolly, D. "Fracture Analysis of Chemically Strengthened Glass Disks" *Journal of American Ceramic Society* 72 [7] (1989) 1162-1166.
60. Tandon, R.; Green, D. J. "Indentation Behavior of Ion-Exchanged Glasses" *Journal of American Ceramic Society* 73 [4] (1990) 970-977.
61. Tandon, R.; Cook, R. F. "Indentation Crack Initiation and Propagation in Tempered Glass" *Journal of American Ceramic Society* 76 [4] (1993) 885-889.
62. Morris, D. J.; Myers, S. B.; Cook, R. F. "Indentation crack initiation in ion-exchanged aluminosilicate glass" *Journal of Materials Science* 39 (2004) 2399-2410.
63. Suszynska, M.; Szmida, M.; Grau, P. "Mechanical Characteristics of soda-lime silicate glasses" *Materials Science and Engineering A*. 319-321 (2001) 702-705.
64. Suszynska, M.; Grau, P.; Szmida, M.; Krajczyk. "Chemical strengthening of soda lime silicate glasses" *Physica Status Solidi (c)* 1 (2005) 604-607.
65. Shen, J.; Grenn, D. J. "Effect of the K/Na ratio in mixed-alkali lime silicate glasses on the rheological and physical properties" *Journal of Non-Crystalline Solids* 344 (2004) 66-72.
66. Han, W-T.; Tomozawa, M. "Mechanism of Mechanical Strength Increase of Soda-Lime Glass by Aging" *Journal of American Ceramic Society* 72 [10] (1989) 1837-1843.
67. Mallick, K. K.; Holland, D. "Strengthening of container glasses by ion-exchange dip coating" *Journal of Non-Crystalline Solids* 351 (2005) 2524-2536.
68. G. Liptay. "Atlas of thermoanalytical curves" Heyden & Son Ltd, London 1975.
69. Acloque, P.; Tochon, J. "Mesure de la résistance mecanique du verre après renforcement" *Symposium sur la résistance mécanique du verre et les moyens de l'améliorer*. Edit. Union Scientifique Continentale du Verre, Charleroi, Belgique (1962), 687-704.
70. Miller, W.L.; Gordon, A. "Numerical evaluation of infinite series and integrals which arise in certain problems of linear heat flow, electromecanical diffusion, etc." *Journal of Physical Chemistry* 35 (1931) 2785-2884.
71. Weyl, W.A.; Marboe, E.C. "The Constitution of Glasses, A Dynamic Interpretation", 1&2, Interscience Publishers, New York, 1962.
72. Meneau, F.; Greaves, G.N.; Winter, R.; Vaills, Y. "WAXS and NMR studies of intermediate and short range order in K<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> glasses" *Journal of Non-Crystalline Solids* (2001) 693-699.

**PATENTES CONSULTADAS**

- P1. US 2779136 Method of making a glass article of high mechanical strength and article made thereby. (Corning Glass Works, 1957).
- P2. US 3218220 Strengthened glass article and method of producing same. (Brockway Glass Company, 1965).
- P3. BP 1014247 Treatment of Glass. (Imperial Chemical Industries Ltd & Imperial Chemical House, 1965).
- P4. US 3287200 Method of strengthening glass by ion exchange and articles therefrom. (Pittsburg Plate Glass Company, 1966).
- P5. US 3287201 Method of strengthening glass by ion exchange and article made therefrom. (Pittsburg Plate Glass Company, 1966).
- P6. BP 1117957 Strengthening glass article and method. (Corning Glass Works, 1968).
- P7. US 3433611 Strengthening glass by multiple alkali ion exchange. (PPG Industries, Inc., 1969).
- P8. US 3506423 Glass strengthening by ion exchange. (PPG Industries, Inc., 1970).
- P9. US 3529946 Method of strengthening a glass article by ion exchange. (Owens-Illinois, Inc., 1970).
- P10. US 3607172 Tripotassium phosphate treatment for strengthening glass. (Brockway Glass Company, 1971).
- P11. US 3681041 Ionically modified glass by electric field impaction. (Saint-Gobain, 1971).
- P12. ES 400272 Perfeccionamientos en el tratamiento para el refuerzo de los vidrios sílico-sódicos. (Saint-Gobain, 1972).
- P13. BP 1322510 Method of strengthening a glass article and a strengthened glass article. (Asashi Glass Co. Ltd., 1973).
- P14. US 3751238 Method of chemically strengthening a silicate article containing soda. (Corning Glass Works, 1973).
- P15. US 3772135 Glass strengthened by ion and method of preparing the same. (Asashi Glass Co. Ltd., 1973).
- P16. US 3773489 Chemically strengthened glass. (Corning Glass Works, 1973).

- P17. US 3790430 Alkali aluminosilicate glass article having an ion-exchanged surface layer. (Corning Glass Works, 1974).
- P18. BP 1357194 A process for the strengthening of glass objects. (Veb Kombinat Technisches Glass Ilmenau, 1974).
- P19. BP 1416477 Process and apparatus for the continuous chemical tempering of strip glass. (Wissenschaftlich-Technisches Zentrum Bauglas, 1975).
- P20. US 3959000 High strength glass made by ion exchange. (Hoya Glass Works, 1976).
- P21. US 4015045 Chemical Strengthening of glass. (PPG Industries Inc., 1977).
- P22. US 4192689 Ion exchange strengthening of soda-lime-silica glass. (PPG Industries Inc., 1980).
- P23. US 4483700 Chemical strengthening method. (Corning Glass Works, 1984).
- P24. US 4726981 Strengthened glass articles and method for making. (Corning Glass Works, 1988).
- P25. US 5674790 Strengthening glass by ion exchange. (Corning Incorporated, 1997).
- P26. US 5773148 Chemically toughened pane. (Saint-Gobain Vitrage, 1998).
- P27. US 5846280 Process for production of chemically prestressed glass. (Schott Glaswerke, 1998).
- P28. EP 0665822 A1 Chemically Toughened Glass. (Saint-Gobain Vitrage, 1995).
- P29. US 6333285 B1 Glass composition and chemically tempered glass substrate. (Saint-Gobain Vitrage, 2001).
- P30. US 6436859 B1 Glass composition and ion exchange strengthened glass article produced from same. (Central Glass Company Ltd., 2002).
- P31. US 6518211 B1 Chemically toughened glasses. (Pilkington PLC, 2003).
- P32. US 2007/0060465A1 Chemically strengthened lithium aluminosilicate glass having high strength effective to resist fracture upon flexing from impact of high velocity projectiles. (Saxon Glass Technologies Inc., 2007).
- P33. US 3743491 Method of strengthening glass and increasing the scratch resistance of the surface thereof. (Brockway Glass Company, 1973).
- P34. US 3791809 Method of strengthening glass articles using powdered salts for ion exchange. (Owens-Illinois, Inc., 1974).
- P35. US 4134746 Method of strengthening glass articles. (Domglass Inc., 1979).US



- P36. US 4206253 Method of strengthening chemically a glass container. (Yamamura Kabushiki Kaisha, 1980).
- P37. US 4218230 Method of glass strengthening by ion exchange. (Brockway Glass Company, 1980).
- P38. US 4273832 Glass article strengthened by ion exchange substitution. (Brockway Glass Company, 1981).
- P39. US 4702760 Method for strengthening glass articles through electrostatic ionic interchange. (Vitro-Tec Fideicomiso, 1987).
- P40. US 2004/0221615 A1 Method and apparatus for strengthening glass. (D. Postupack, W. LaCourse, 2004).
- P41. US 3798013 Double ion exchange method for strengthening glass articles. (Nippon Sheet Glass Co. Ltd., 1974).
- P42. US 3930820 Strengthening sheet glass by ion exchange. (ASG Industries Inc., 1976).
- P43. US 4671814 Method of strengthening glass article formed of float glass by ion exchange. (Central Glass Company, 1987).
- P44. US 4859636 Chemically strengthened glass article formed of float glass. (Central Glass Company Ltd., 1989).
- P45. US 4872896 Process for strengthening glass. (W. C. LaCourse & M. Akhtar. Alfred University, 1989).
- P46. US 6516634 B1 Strengthening crack arrest and multiple cracking in brittle materials using residual stresses. (The Penn State Research Foundation, 2003).
- P47. US 2003/009005 A1 Chemical strengthening treatment unit for applying chemical strengthening treatment to glass substrates used in information recording media applications. (Nippon Sheet Glass Co. Ltd., 2003).
- P48. US 2003/0192348 A1 Method for producing chemically strengthened glass, method for producing chemically strengthened glass substrate, method for producing glass substrate for information recording medium, and glass substrate for information recording medium obtained by the method. (Nippon Sheet Glass Co. Ltd., 2003).
- P49. US 2006/0075783 A1 Method for strengthening flat glass plate for display. (J. S. Kim, K. Evstropiev, 2006).

- P50. US 2006/0230788 A1 Chemical strengthening treatment unit for applying chemical strengthening treatment to glass substrates used in information recording media application. (Nippon Sheet Glass Co. Ltd., 2006)
- P51. ES 405225 Procedimiento de refuerzo del vidrio por cambio de iones. (Saint-Gobain, 1972).
- P52. US 3853674 Multiple ion exchange steps for strengthening glass and methods of making same. (Owens-Illinois Inc., 1973).
- P53. US 4846868 Chemically strengthened glass article and method of producing same. (Central Glass Company Ltd., 1987).
- P54. US 4859636 Chemically strengthened glass article formed of float glass. (Central Glass Company Ltd., 1987).

## IX. APÉNDICES

## **APÉNDICES**



## **APÉNDICE I: PROPIEDADES MECÁNICAS.**



**1. RESULTADOS DE LA RESISTENCIA A FLEXIÓN. VIDRIO 1 (MPa) PARA TRATAMIENTOS DE INTERCAMBIO IÓNICO EN NITRATO POTÁSICO.**

Sin tratar (MPa)	360°C 6 h (MPa)	360°C 14 h (MPa)	360°C 24 h (MPa)	360°C 48 h (MPa)	360°C 72 h (MPa)
54	156	193	225	232	289
62	165	210	202	241	258
57	184	213	232	257	289
63	156	206	218	230	289
60	155	188	220	260	264
59	150	178	205	235	299
59	173	198	203	265	270
62	153	184	208	239	281
57	167	200	215	250	285
62	160	190	221	240	280
69	152	190	220	230	291
56	165	210	205	239	255
56	184	215	235	253	289
61	158	200	210	238	285
58	170	188	220	255	264
68	165	180	200	230	295
Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar
60 ± 4	163 ± 10	196 ± 11	215 ± 10	244 ± 12	280 ± 13

380°C 6 h (MPa)	380°C 14 h (MPa)	380°C 24 h (MPa)	380°C 48 h (MPa)	380°C 72 h (MPa)
196	229	226	290	314
180	210	253	280	280
175	215	261	307	305
170	221	262	269	295
165	208	246	282	314
190	223	255	269	275
185	219	230	287	287
167	217	239	305	295
190	205	245	285	290
196	200	250	280	285
190	232	220	285	316
180	208	257	280	280
174	215	255	310	307
170	225	265	273	295
165	205	250	280	314
197	220	255	279	275
Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar
181 ± 12	215 ± 9	247 ± 12	285 ± 13	294 ± 13



<b>400°C 1 h (MPa)</b>	<b>400°C 2 h (MPa)</b>	<b>400°C 4 h (MPa)</b>	<b>400°C 6 h (MPa)</b>	<b>400°C 8 h (MPa)</b>	<b>400°C 12 h (MPa)</b>	<b>400°C 16 h (MPa)</b>	<b>400°C 24 h (MPa)</b>
151	150	191	206	223	250	254	273
137	157	198	198	210	235	263	275
149	165	164	202	213	241	250	255
139	159	171	215	207	252	253	264
134	185	179	216	212	234	270	260
144	169	190	196	213	242	250	263
141	169	171	210	230	237	256	270
131	164	185	205	218	246	260	265
137	170	195	200	210	235	263	275
138	154	204	199	215	232	265	280
145	160	190	209	220	246	260	270
133	167	198	200	225	235	249	285
150	158	169	199	209	252	270	260
145	153	190	211	211	242	265	265
137	178	192	213	209	236	247	275
135	173	166	197	219	230	255	259
Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar
140 ± 6	164 ± 10	185 ± 13	205 ± 7	215 ± 7	240 ± 7	258 ± 7	268 ± 8

<b>420°C 1 h (MPa)</b>	<b>420°C 2 h (MPa)</b>	<b>420°C 4 h (MPa)</b>	<b>420°C 6 h (MPa)</b>	<b>420°C 8 h (MPa)</b>	<b>420°C 12 h (MPa)</b>	<b>420°C 16 h (MPa)</b>	<b>420°C 24 h (MPa)</b>
174	179	220	234	260	282	266	259
170	175	218	244	245	262	283	245
169	200	239	252	245	278	270	247
162	195	235	248	270	267	272	272
176	184	239	257	270	264	276	270
175	202	241	250	253	261	271	250
180	205	214	231	267	255	267	265
165	182	225	235	247	260	283	248
162	191	215	240	253	270	274	255
159	190	216	250	265	280	265	275
159	201	235	255	269	275	285	270
176	195	219	232	249	255	275	265
175	179	230	238	246	260	267	249
160	185	215	245	265	257	270	255
170	200	240	232	255	270	267	263
165	181	216	240	250	275	277	260
Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar
169 ± 7	190 ± 10	226 ± 11	243 ± 9	257 ± 10	267 ± 9	273 ± 6	259 ± 11

<b>440°C 1 h (MPa)</b>	<b>440°C 2 h (MPa)</b>	<b>440°C 4 h (MPa)</b>	<b>440°C 6 h (MPa)</b>	<b>440°C 8 h (MPa)</b>	<b>440°C 12 h (MPa)</b>	<b>440°C 16 h (MPa)</b>	<b>440°C 24 h (MPa)</b>
165	184	218	229	229	220	226	218
170	210	205	208	213	225	220	208
177	210	196	215	225	226	229	196
168	199	208	227	215	237	223	208
181	192	199	208	233	240	242	190
165	184	213	218	224	242	237	213
185	187	215	224	235	229	235	215
172	205	220	215	229	238	243	199
169	191	215	224	220	219	235	201
185	201	216	230	235	225	240	196
180	205	220	214	229	239	245	200
167	202	214	220	220	235	225	210
172	187	200	232	233	224	229	197
185	190	207	229	230	217	237	195
166	185	219	215	235	238	240	212
182	207	212	210	215	242	226	214
Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar
174 ± 8	196 ± 10	211 ± 8	220 ± 8	226 ± 8	231 ± 9	233 ± 8	205 ± 9

<b>460°C 1 h (MPa)</b>	<b>460°C 2 h (MPa)</b>	<b>460°C 4 h (MPa)</b>	<b>460°C 6 h (MPa)</b>	<b>460°C 8 h (MPa)</b>	<b>460°C 12 h (MPa)</b>	<b>460°C 16 h (MPa)</b>	<b>460°C 24 h (MPa)</b>
150	192	196	208	213	159	165	155
173	179	202	194	213	164	160	145
162	183	183	218	205	155	151	143
175	190	183	202	215	164	150	152
154	179	199	215	229	155	156	148
152	174	187	205	209	157	154	145
168	183	196	202	220	170	159	140
158	169	202	204	218	165	150	155
174	191	192	195	220	157	160	140
163	190	195	202	215	164	152	152
170	185	205	212	226	154	160	145
172	190	200	208	220	159	155	153
160	175	190	198	211	166	149	150
155	173	187	215	208	168	152	143
173	189	203	200	212	158	162	149
156	192	189	197	223	160	160	155
Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar
163 ± 9	183 ± 8	194 ± 7	205 ± 8	216 ± 7	161 ± 5	156 ± 5	148 ± 6

<b>480°C 1 h (MPa)</b>	<b>480°C 2 h (MPa)</b>	<b>480°C 4 h (MPa)</b>	<b>480°C 6 h (MPa)</b>	<b>480°C 8 h (MPa)</b>	<b>480°C 12 h (MPa)</b>	<b>480°C 16 h (MPa)</b>	<b>480°C 24 h (MPa)</b>
141	163	129	124	125	112	97	100
147	161	139	118	120	100	96	90
152	160	136	122	116	105	104	95
153	167	134	125	121	108	98	92
149	166	127	135	117	115	110	87
157	161	124	131	115	110	98	98
158	172	130	120	130	105	102	90
145	170	135	130	114	111	107	85
152	160	125	119	116	100	100	93
147	165	136	135	126	108	105	97
156	169	140	130	130	115	98	99
158	172	135	119	122	110	100	95
145	160	126	124	115	100	107	89
148	164	130	132	117	103	109	85
144	170	137	121	124	111	98	101
149	166	134	135	118	102	95	96
Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar
150 ± 5	165 ± 4	132 ± 5	126 ± 6	120 ± 5	107 ± 7	102 ± 5	93 ± 5

## 2. RESULTADOS DE LAS MEDIDAS DE MICRODUREZA KNOOP . VIDRIO 1 PARA TRATAMIENTOS DE INTERCAMBIO IÓNICO EN NITRATO POTÁSICO.

Sin tratar	360°C 6 h	360°C 14 h	360°C 24 h	360°C 48 h	360°C 72 h
475	510	520	530	533	518
485	515	518	527	535	511
485	509	515	528	530	518
473	505	521	533	528	515
489	513	520	527	537	514
481	511	520	525	535	513
479	507	517	528	528	517
484	507	515	525	535	521
485	509	514	530	537	523
484	511	518	528	535	515
479	514	517	528	541	518
475	509	515	530	533	523
484	513	518	530	537	515
480	510	518	528	531	523
484	507	518	530	535	518
Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar
481 ± 5	510 ± 3	518 ± 2	528 ± 2	534 ± 4	517 ± 4

380°C 6 h	380°C 14 h	380°C 24 h	380°C 48 h	380°C 72 h
511	518	537	537	520
513	517	534	540	521
507	515	535	534	518
518	524	533	541	521
510	520	528	535	523
510	517	533	543	521
515	524	530	537	515
520	521	533	543	519
515	518	530	540	524
515	524	533	538	521
514	524	528	540	520
517	523	534	537	515
513	520	530	538	523
515	525	534	538	517
514	523	528	540	520
Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar
514 ± 3	521 ± 3	532 ± 3	539 ± 3	520 ± 3

<b>400°C 1 h</b>	<b>400°C 2 h</b>	<b>400°C 4 h</b>	<b>400°C 6 h</b>	<b>400°C 8 h</b>	<b>400°C 12 h</b>	<b>400°C 16 h</b>	<b>400°C 24 h</b>
501	513	517	530	525	527	525	517
501	515	523	524	527	528	523	523
503	510	523	525	524	530	527	528
510	507	520	523	528	525	525	527
505	511	517	521	530	531	531	533
503	509	514	518	525	524	525	533
506	506	515	523	528	533	524	531
503	507	515	525	525	527	528	530
506	510	513	523	523	524	531	527
503	507	515	524	525	525	524	521
509	507	521	515	527	528	524	533
501	511	515	523	524	533	528	522
505	513	521	523	527	524	525	521
505	510	523	520	530	525	527	521
503	515	520	517	525	527	524	527
Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar
504 ± 3	510 ± 3	518 ± 3	522 ± 4	526 ± 2	528 ± 3	526 ± 3	526 ± 5

<b>420°C 1 h</b>	<b>420°C 2 h</b>	<b>420°C 4 h</b>	<b>420°C 6 h</b>	<b>420°C 8 h</b>	<b>420°C 12 h</b>	<b>420°C 16 h</b>	<b>420°C 24 h</b>
509	520	520	506	509	497	488	485
511	509	517	509	507	494	485	486
509	521	514	517	510	497	481	484
505	517	524	509	505	490	493	484
514	510	520	518	499	490	488	481
511	517	521	515	505	498	486	489
509	509	513	510	506	493	488	482
505	517	513	521	505	491	488	481
510	513	520	521	499	494	481	482
506	509	518	506	502	485	480	481
511	521	515	518	502	488	491	479
506	513	518	518	506	493	481	484
509	518	518	515	501	490	484	480
511	513	518	513	501	490	480	485
505	509	520	517	505	494	494	481
Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar
509 ± 3	514 ± 5	518 ± 3	514 ± 5	504 ± 3	492 ± 4	486 ± 5	483 ± 3

<b>440°C 1 h</b>	<b>440°C 2 h</b>	<b>440°C 4 h</b>	<b>440°C 6 h</b>	<b>440°C 8 h</b>	<b>440°C 12 h</b>	<b>440°C 16 h</b>	<b>440°C 24 h</b>
499	507	497	490	488	485	485	481
499	497	502	494	494	491	486	483
498	510	498	481	493	482	485	480
499	505	505	494	482	494	482	485
502	502	498	482	482	493	486	481
503	503	495	491	491	488	489	477
497	501	497	493	485	489	485	484
499	507	502	491	482	491	485	477
502	505	507	484	489	488	482	481
502	503	499	491	488	486	482	485
495	510	506	493	491	494	491	484
495	505	502	489	491	485	489	480
499	506	497	491	489	485	481	475
501	506	502	488	481	489	481	477
502	503	499	491	486	486	485	481
Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar
499 ± 2	505 ± 3	500 ± 4	490 ± 4	488 ± 4	488 ± 4	485 ± 3	481 ± 3

<b>460°C 1 h</b>	<b>460°C 2 h</b>	<b>460°C 4 h</b>	<b>460°C 6 h</b>	<b>460°C 8 h</b>	<b>460°C 12 h</b>	<b>460°C 16 h</b>	<b>460°C 24 h</b>
502	488	489	489	485	482	482	483
497	494	485	486	485	482	481	477
491	497	486	488	490	481	477	475
495	490	485	486	485	481	481	485
497	491	486	489	482	482	481	480
501	495	485	488	480	485	484	481
501	499	488	484	482	482	482	481
501	496	485	482	481	480	481	482
491	495	482	484	486	485	481	481
491	494	482	482	484	484	477	477
495	491	484	489	482	484	484	481
494	497	493	480	479	485	482	481
495	495	489	485	481	480	481	475
499	495	486	484	479	481	481	477
494	493	493	482	488	481	484	481
Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar
496 ± 4	494 ± 3	486 ± 3	485 ± 3	483 ± 3	482 ± 2	481 ± 2	479 ± 3

<b>480°C 1 h</b>	<b>480°C 2 h</b>	<b>480°C 4 h</b>	<b>480°C 6 h</b>	<b>480°C 8 h</b>	<b>480°C 12 h</b>	<b>480°C 16 h</b>	<b>480°C 24 h</b>
491	488	480	471	467	462	463	461
497	485	481	469	464	468	462	462
490	488	483	468	467	465	462	458
493	485	477	470	469	464	464	455
486	488	481	473	468	471	457	462
485	490	477	471	464	459	465	457
490	486	481	467	462	467	464	459
491	485	477	474	468	463	459	458
491	490	475	471	473	467	463	461
493	486	480	473	464	459	462	462
485	486	477	474	465	462	462	461
485	488	481	475	462	467	459	458
489	490	471	471	468	460	461	462
486	485	480	474	462	467	463	463
491	486	473	473	468	464	465	461
Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar
490 ± 3	487 ± 2	479 ± 3	472 ± 3	466 ± 3	464 ± 3	462 ± 2	460 ± 2

### 3. RESULTADOS DE LAS MEDIDAS DE LA CAPA SOMETIDA A COMPRESIÓN. VIDRIO 1 PARA TRATAMIENTOS DE INTERCAMBIO IÓNICO EN NITRATO POTÁSICO.

360°C 6 h	360°C 14 h	360°C 24 h	360°C 48 h	360°C 72 h
8	14	16	23	31
7	12	16	22	33
9	11	15	23	34
8	13	17	26	34
9	11	15	24	32
8	13	16	24	34
Media $\pm$ desviación estandar	Media $\pm$ desviación estandar	Media $\pm$ desviación estandar	Media $\pm$ desviación estandar	Media $\pm$ desviación estandar
$8 \pm 1$	$12 \pm 1$	$16 \pm 1$	$24 \pm 2$	$30 \pm 1$

380°C 6 h	380°C 14 h	380°C 24 h	380°C 48 h	380°C 72 h
12	18	23	32	40
12	18	23	31	40
13	20	22	33	41
12	19	25	34	42
12	17	24	31	40
11	18	24	33	42
Media $\pm$ desviación estandar	Media $\pm$ desviación estandar	Media $\pm$ desviación estandar	Media $\pm$ desviación estandar	Media $\pm$ desviación estandar
$12 \pm 1$	$18 \pm 1$	$23 \pm 1$	$32 \pm 1$	$41 \pm 1$

400°C 1 h	400°C 2 h	400°C 4 h	400°C 6 h	400°C 8 h	400°C 12 h	400°C 16 h	400°C 24 h
8	10	14	19	22	25	30	37
9	11	13	18	21	27	30	37
8	13	13	19	22	24	29	36
7	11	14	18	23	23	32	35
8	12	15	21	22	25	31	36
9	12	14	20	21	26	31	38
Media $\pm$ desviación estandar	Media $\pm$ desviación estandar	Media $\pm$ desviación estandar	Media $\pm$ desviación estandar	Media $\pm$ desviación estandar	Media $\pm$ desviación estandar	Media $\pm$ desviación estandar	Media $\pm$ desviación estandar
$8 \pm 1$	$11 \pm 1$	$14 \pm 1$	$19 \pm 1$	$22 \pm 1$	$26 \pm 2$	$31 \pm 1$	$37 \pm 1$



<b>420°C 1 h</b>	<b>420°C 2 h</b>	<b>420°C 4 h</b>	<b>420°C 6 h</b>	<b>420°C 8 h</b>	<b>420°C 12 h</b>	<b>420°C 16 h</b>	<b>420°C 24 h</b>
10	14	20	23	26	31	36	46
10	13	18	22	27	32	36	45
11	15	16	22	27	31	37	44
12	14	18	21	27	30	35	47
10	13	19	24	26	32	38	46
10	15	19	20	28	31	37	46
Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar
11 ± 1	14 ± 1	18 ± 1	22 ± 2	27 ± 1	31 ± 1	36 ± 1	46 ± 1

<b>440°C 1 h</b>	<b>440°C 2 h</b>	<b>440°C 4 h</b>	<b>440°C 6 h</b>	<b>440°C 8 h</b>	<b>440°C 12 h</b>	<b>440°C 16 h</b>	<b>440°C 24 h</b>
15	24	28	35	40	49	57	66
15	24	27	35	38	47	56	67
15	22	28	35	40	48	59	65
15	22	27	34	40	48	54	68
16	24	28	34	42	47	59	65
16	22	28	35	40	48	57	66
Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar
15 ± 1	23 ± 1	28 ± 1	35 ± 1	40 ± 1	48 ± 1	57 ± 2	66 ± 1

<b>460°C 1 h</b>	<b>460°C 2 h</b>	<b>460°C 4 h</b>	<b>460°C 6 h</b>	<b>460°C 8 h</b>	<b>460°C 12 h</b>	<b>460°C 16 h</b>	<b>460°C 24 h</b>
19	27	34	48	50	60	74	85
20	29	37	45	52	62	73	83
19	29	37	46	53	59	70	85
18	31	36	45	51	60	69	87
19	30	35	48	53	62	70	86
19	30	37	45	51	58	74	85
Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar
19 ± 1	29 ± 2	36 ± 1	46 ± 1	52 ± 1	60 ± 2	72 ± 2	85 ± 2

480°C 1 h	480°C 2 h	480°C 4 h	480°C 6 h	480°C 8 h	480°C 12 h	480°C 16 h	480°C 24 h
26	36	53	69	82	97	110	139
27	36	53	69	78	98	113	137
29	38	55	68	81	97	114	136
28	37	51	66	79	96	112	136
29	37	54	69	78	97	115	137
29	37	52	68	79	97	115	135
Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar
28 ± 1	37 ± 1	53 ± 2	68 ± 1	80 ± 2	97 ± 1	113 ± 2	137 ± 2

#### 4. RESULTADOS DE LA RESISTENCIA A FLEXIÓN. VIDRIO 2 (MPa) PARA TRATAMIENTOS DE INTERCAMBIO IÓNICO EN NITRATO POTÁSICO.

Sin tratar (MPa)	360°C 1 h (MPa)	360°C 3 h (MPa)	360°C 6 h (MPa)	360°C 12 h (MPa)	360°C 24 h (MPa)	360°C 48 h (MPa)	360°C 72 h (MPa)
92	180	242	273	341	348	360	372
86	161	248	292	335	354	354	372
104	174	223	285	329	341	348	379
99	186	248	279	329	341	360	379
92	161	250	270	341	354	349	385
98	161	235	290	341	360	365	382
92	160	255	283	323	340	359	370
92	185	245	275	323	350	345	375
86	164	224	289	345	345	352	369
86	170	233	283	325	342	359	365
91	179	252	274	345	351	344	382
94	165	228	289	340	347	363	379
92	158	225	269	326	340	360	367
92	164	242	285	330	350	351	364
86	182	229	291	320	355	357	383
80	185	257	288	329	345	348	376
Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar
91 ± 6	171 ± 11	240 ± 12	282 ± 8	333 ± 8	348 ± 6	355 ± 7	375 ± 7

380°C 1 h (MPa)	380°C 3 h (MPa)	380°C 6 h (MPa)	380°C 12h (MPa)	380°C 24h (MPa)	380°C 48h (MPa)	380°C 72h (MPa)
175	261	298	360	366	366	360
199	254	292	354	354	360	354
192	248	279	354	354	372	366
180	254	304	358	360	372	360
199	260	300	343	360	380	354
186	262	283	348	348	359	366
190	245	303	341	369	365	350
185	248	295	350	355	355	369
196	255	305	345	350	360	365
192	259	302	335	362	368	355
179	247	290	350	365	358	352
195	263	280	355	349	360	364
175	252	278	340	355	362	370
180	249	275	335	364	367	366
196	255	306	356	359	357	357
199	257	295	347	362	361	352
Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar
189 ± 11	254 ± 6	293 ± 11	348 ± 8	358 ± 6	364 ± 7	360 ± 7

<b>400°C 1 h (MPa)</b>	<b>400°C 3 h (MPa)</b>	<b>400°C 6 h (MPa)</b>	<b>400°C 12h (MPa)</b>	<b>400°C 24h (MPa)</b>	<b>400°C 48h (MPa)</b>	<b>400°C 72h (MPa)</b>
242	273	316	339	358	329	304
223	248	279	341	335	329	304
217	267	304	366	326	345	304
236	279	316	340	323	348	304
217	248	279	344	354	328	298
223	249	304	366	341	324	310
240	277	305	345	360	335	316
235	276	290	348	341	347	304
215	255	310	355	350	317	290
220	250	306	360	330	340	297
235	267	292	350	329	318	315
218	275	290	340	337	320	311
229	259	315	365	352	315	308
234	254	313	360	355	325	317
216	248	300	358	359	335	300
236	278	285	346	345	317	313
Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar
227 ± 10	263 ± 12	300 ± 13	351 ± 10	343 ± 12	330 ± 11	306 ± 8

<b>420°C 1 h (MPa)</b>	<b>420°C 3 h (MPa)</b>	<b>420°C 6 h (MPa)</b>	<b>420°C 12h (MPa)</b>	<b>420°C 24h (MPa)</b>	<b>420°C 48h (MPa)</b>	<b>420°C 72h (MPa)</b>
242	273	316	285	285	254	230
223	267	292	310	287	248	217
217	267	304	285	276	273	223
236	261	298	292	292	254	223
217	279	298	310	273	254	230
223	270	310	292	279	254	236
240	282	315	285	298	261	223
235	273	311	300	292	267	217
219	260	290	310	275	245	235
215	256	295	305	298	250	238
238	265	300	290	295	265	220
220	277	289	288	292	260	215
226	280	316	303	279	267	219
216	277	305	292	270	249	214
233	268	295	308	295	253	232
235	256	309	285	280	267	222
Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar
217 ± 10	269 ± 8	303 ± 13	296 ± 10	285 ± 9	258 ± 8	225 ± 8

<b>440°C 1 h (MPa)</b>	<b>440°C 3 h (MPa)</b>	<b>440°C 6 h (MPa)</b>	<b>440°C 12 h (MPa)</b>	<b>440°C 24 h (MPa)</b>
223	236	267	192	161
223	242	260	211	174
217	236	254	199	185
215	240	261	205	174
220	236	270	211	180
211	242	275	192	174
216	220	258	199	186
226	225	252	205	168
230	242	276	195	185
228	237	270	208	182
214	223	280	213	165
219	229	255	202	169
210	245	260	190	190
212	238	279	197	182
208	220	275	206	170
216	218	262	209	180
Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar
218 ± 7	233 ± 9	266 ± 9	202 ± 7	177 ± 8

<b>460°C 0,5 h (MPa)</b>	<b>460°C 1 h (MPa)</b>	<b>460°C 2 h (MPa)</b>	<b>460°C 3h (MPa)</b>	<b>460°C 6 h (MPa)</b>	<b>460°C 12 h (MPa)</b>
201	205	242	230	168	149
199	220	223	217	180	143
192	215	230	211	174	149
195	217	242	217	192	149
202	211	223	211	168	143
205	223	236	223	168	155
185	226	240	225	186	149
190	230	236	220	168	143
180	215	220	215	180	155
203	210	227	211	164	140
206	207	235	230	169	146
200	228	242	227	179	154
210	220	225	217	182	158
198	226	237	210	185	137
193	214	230	214	167	142
208	209	235	208	170	135
Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar
198 ± 8	217 ± 8	233 ± 7	218 ± 7	175 ± 8	147 ± 7

<b>480°C 0,5 h (MPa)</b>	<b>480°C 1 h (MPa)</b>	<b>480°C 3 h (MPa)</b>	<b>480°C 6 h (MPa)</b>	<b>480°C 12 h (MPa)</b>
236	186	118	114	92
217	192	130	114	95
230	211	130	108	95
236	199	118	109	88
217	185	130	108	97
223	190	124	111	90
235	202	134	120	100
239	208	140	115	88
220	200	127	105	99
218	195	120	102	95
215	189	117	109	102
236	203	114	119	88
230	206	122	116	87
219	209	113	124	90
225	190	130	100	85
236	187	136	99	93
Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar
227 ± 9	197 ± 9	125 ± 8	111 ± 7	93 ± 5

**5. RESULTADOS DE LAS MEDIDAS DE MICRODUREZA KNOOP . VIDRIO 2  
PARA TRATAMIENTOS DE INTERCAMBIO IÓNICO EN NITRATO  
POTÁSICO.**

Sin tratar	360°C 1 h	360°C 3 h	360°C 6 h	360°C 12 h	360°C 24 h	360°C 48 h	360°C 72 h
465	493	506	517	530	535	540	533
470	497	501	521	523	528	535	535
473	494	507	524	524	535	535	538
470	488	505	523	525	528	534	537
475	486	503	514	524	534	538	535
473	490	510	518	521	530	540	535
470	489	507	517	528	534	535	540
473	495	510	518	528	534	534	533
473	495	502	523	525	535	534	541
471	491	507	520	524	533	535	540
474	489	509	518	524	531	534	537
470	491	511	517	531	531	540	537
468	486	505	514	523	534	543	535
468	489	503	520	527	535	538	531
469	494	505	520	527	531	541	530
Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar
471 ± 3	491 ± 3	506 ± 3	519 ± 3	526 ± 3	533 ± 3	537 ± 3	536 ± 3

380°C 1 h	380°C 3 h	380°C 6 h	380°C 12 h	380°C 24 h	380°C 48 h	380°C 72 h
495	513	524	533	540	525	511
493	511	521	527	538	524	513
501	514	523	533	535	523	510
493	510	525	531	538	524	510
497	511	524	531	535	530	514
501	510	518	530	538	521	509
497	514	520	537	533	530	515
499	515	524	531	533	527	511
499	511	525	530	535	521	514
498	515	520	534	533	527	511
495	514	523	537	535	524	509
497	515	523	528	534	521	514
501	507	525	534	538	527	513
502	514	525	531	533	523	511
495	511	523	534	537	525	510
Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar
497 ± 3	512 ± 3	523 ± 2	532 ± 3	536 ± 3	525 ± 3	512 ± 2

<b>400°C 1 h</b>	<b>400°C 3 h</b>	<b>400°C 6 h</b>	<b>400°C 12 h</b>	<b>400°C 24 h</b>	<b>400°C 48 h</b>	<b>400°C 72 h</b>
506	513	533	518	514	503	491
506	517	533	521	514	505	494
503	520	531	523	510	495	489
501	517	528	523	517	499	488
509	517	535	518	518	501	495
505	515	531	523	511	499	497
502	515	530	521	513	501	493
505	513	530	514	514	496	495
502	511	533	521	518	497	494
506	517	528	515	513	501	489
505	511	535	524	511	499	491
509	518	531	517	514	495	494
503	515	533	523	517	497	495
503	517	534	524	514	501	491
506	513	535	521	511	500	494
Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar
505 ± 2	515 ± 3	532 ± 2	520 ± 3	514 ± 3	499 ± 3	493 ± 3

<b>420°C 1 h</b>	<b>420°C 3 h</b>	<b>420°C 6 h</b>	<b>420°C 12h</b>	<b>420°C 24 h</b>	<b>420°C 48 h</b>	<b>420°C 72 h</b>
513	517	533	510	494	482	479
509	521	537	509	490	480	475
510	515	533	510	491	484	480
509	517	534	513	489	482	480
506	514	538	513	495	486	475
513	520	535	507	491	481	481
509	515	535	509	494	488	475
506	517	534	510	494	486	480
510	520	537	514	494	484	477
506	517	534	506	495	485	475
509	515	534	506	495	481	474
507	515	536	511	493	489	479
506	514	533	510	489	482	474
513	519	534	513	488	489	473
510	517	533	513	495	485	475
Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar
509 ± 2	517 ± 2	535 ± 2	510 ± 3	492 ± 3	484 ± 3	477 ± 3



<b>440°C 1 h</b>	<b>440°C 3 h</b>	<b>440°C 6 h</b>	<b>440°C 12 h</b>	<b>440°C 24 h</b>
506	510	515	501	489
503	511	510	502	491
506	509	511	499	485
502	509	517	495	484
509	514	515	498	491
505	509	514	501	490
501	513	513	499	489
506	511	514	502	485
502	515	513	495	482
505	510	509	497	486
503	509	517	501	488
509	511	520	502	486
503	507	513	501	488
505	514	520	498	485
506	509	517	502	484
Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar
505 ± 2	511 ± 2	514 ± 3	499 ± 2	487 ± 3

<b>460°C 0,5 h</b>	<b>460°C 1 h</b>	<b>460°C 2 h</b>	<b>460°C 3h</b>	<b>460°C 6 h</b>	<b>460°C 12 h</b>
494	506	510	499	490	482
491	501	509	497	489	480
497	505	510	493	493	484
491	503	509	495	485	485
495	506	507	493	489	482
488	507	511	494	486	479
486	505	509	491	489	481
494	502	505	495	486	484
494	505	509	495	485	486
489	507	506	497	484	489
488	506	511	497	484	484
497	501	505	501	482	479
495	509	509	493	491	489
491	506	510	497	489	481
494	504	511	490	486	484
Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar
492± 3	505 ± 2	509 ± 2	495 ± 3	487 ± 3	483 ± 3

<b>480°C 0,5 h</b>	<b>480°C 1 h</b>	<b>480°C 3 h</b>	<b>480°C 6 h</b>	<b>480°C 12 h</b>
498	490	488	475	465
499	488	488	471	464
502	490	482	469	461
498	493	479	475	469
494	489	480	471	464
493	485	484	473	464
503	482	489	470	461
501	489	479	470	464
497	484	484	468	461
494	488	481	468	462
501	490	482	465	469
495	485	482	471	465
494	484	480	469	464
497	489	479	470	461
492	488	485	467	464
Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar
497 ± 3	487 ± 3	483 ± 3	470 ± 3	464 ± 3

**6. RESULTADOS DE LAS MEDIDAS DEL ESPESOR DE LA CAPA SOMETIDA A COMPRESIÓN. VIDRIO 2 PARA TRATAMIENTOS DE INTERCAMBIO IÓNICO EN NITRATO POTÁSICO.**

<b>360°C 1 h</b>	<b>360°C 3 h</b>	<b>360°C 6 h</b>	<b>360°C 12 h</b>	<b>360°C 24 h</b>	<b>360°C 48 h</b>	<b>360°C 72 h</b>
4	7	8	10	15	22	28
3	8	7	11	17	21	29
4	7	8	12	16	23	30
3	6	6	11	16	22	28
4	6	9	9	15	24	27
4	7	8	11	17	23	29
5	8	8	11	16	22	30
4	7	9	12	16	19	28
3	7	9	11	15	19	28
4	6	8	10	16	21	27
Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar
4 ± 1	7 ± 1	8 ± 1	11 ± 1	16 ± 1	22 ± 2	29 ± 1

<b>380°C 1 h</b>	<b>380°C 3 h</b>	<b>380°C 6 h</b>	<b>380°C 12 h</b>	<b>380°C 24 h</b>	<b>380°C 48 h</b>	<b>380°C 72 h</b>
5	7	10	14	21	32	39
6	7	8	15	19	31	37
6	8	9	14	20	33	39
5	7	9	15	20	28	41
5	6	9	14	19	31	38
5	7	8	13	20	32	40
6	7	8	14	21	28	39
5	8	10	12	21	31	41
4	7	9	14	20	32	39
5	7	9	14	19	31	37
Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar
5 ± 1	7 ± 1	9 ± 1	14 ± 1	20 ± 1	31 ± 2	39 ± 2

400°C 1 h	400°C 3 h	400°C 6 h	400°C 12 h	400°C 24 h	400°C 48 h	400°C 72 h
6	9	18	22	36	51	59
7	10	19	23	37	50	61
6	8	17	23	38	50	59
7	10	18	22	36	52	59
6	11	20	21	39	50	60
7	9	17	23	37	49	62
4	10	19	22	35	49	59
5	9	17	23	39	50	61
7	10	18	24	37	49	58
7	10	19	23	35	48	63
Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar
6 ± 1	10 ± 1	18 ± 1	22 ± 1	37 ± 2	50 ± 1	60 ± 2

420°C 1 h	420°C 3 h	420°C 6 h	420°C 12h	420°C 24 h	420°C 48 h	420°C 72 h
9	18	20	34	46	59	77
7	17	22	34	45	62	75
10	18	20	36	47	62	74
9	18	21	35	47	59	75
8	17	18	34	43	59	77
9	18	20	33	46	59	78
10	16	21	33	44	62	74
8	18	20	32	45	59	77
9	19	21	35	43	59	76
8	17	18	36	44	62	77
Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar
9 ± 1	18 ± 1	20 ± 2	34 ± 2	45 ± 2	60 ± 2	76 ± 2

440°C 1 h	440°C 3 h	440°C 6 h	440°C 12 h	440°C 24 h
15	23	34	46	66
13	24	33	46	64
12	23	32	45	62
14	22	35	46	65
16	22	32	47	66
16	23	34	44	64
16	24	31	46	62
13	23	35	45	67
14	22	32	46	65
13	23	33	44	66
Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar
14 ± 1	23 ± 1	33 ± 2	45 ± 1	65 ± 2

<b>460°C 0,5 h</b>	<b>460°C 1 h</b>	<b>460°C 2 h</b>	<b>460°C 3h</b>	<b>460°C 6 h</b>	<b>460°C 12 h</b>
13	19	25	31	40	56
11	17	27	33	43	57
12	18	27	33	41	58
12	19	26	32	41	55
12	20	28	34	42	59
13	19	29	33	42	56
14	19	25	29	41	59
13	18	26	34	40	56
12	21	27	34	42	57
13	20	28	33	43	58
Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar
13 ± 1	19 ± 1	27 ± 2	32 ± 2	41 ± 1	57 ± 2

<b>480°C 0,5 h</b>	<b>480°C 1 h</b>	<b>480°C 3 h</b>	<b>480°C 6 h</b>	<b>480°C 12 h</b>
16	28	43	73	94
15	28	42	70	100
16	29	45	71	99
16	31	43	75	97
15	30	44	69	101
16	29	42	71	98
16	28	46	71	100
17	27	45	70	99
16	28	43	71	94
18	26	45	69	102
Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar
16 ± 1	28 ± 2	44 ± 2	71 ± 2	98 ± 3

## 7. RESULTADOS DEL VIDRIO 2 SOMETIDO A PRETATAMIENTO EN NITRATO SÓDICO Y POSTERIOR INTERCAMBIO IÓNICO EN NITRATO POTÁSICO.

### 7.1. RESISTENCIA A FLEXIÓN.

<b>Vidrio tratado en NaNO<sub>3</sub> 6 h a 420°C (MPa)</b>	<b>Vidrio pretratado en NaNO<sub>3</sub> 6 h a 420°C Tratamiento 6 h 420°C en KNO<sub>3</sub> (MPa)</b>	<b>Vidrio pretratado en NaNO<sub>3</sub> 6 h a 420°C (MPa) Tratamiento 72 h 360°C en KNO<sub>3</sub> (MPa)</b>
93	310	391
89	298	375
98	316	397
93	304	391
104	298	391
86	323	372
95	310	403
86	300	385
95	308	400
86	315	385
92	320	390
110	314	380
90	322	392
95	299	379
99	305	375
102	316	398
<b>Media ± desviación estandar</b>	<b>Media ± desviación estandar</b>	<b>Media ± desviación estandar</b>
94 ± 7	310 ± 9	388 ± 9

## 7.2. MICRODUREZA KNOOP.

Vidrio tratado en $\text{NaNO}_3$ 6 h a 420°C	Vidrio pretratado en $\text{NaNO}_3$ 6 h a 420°C Tratamiento 6 h 420°C en $\text{KNO}_3$	Vidrio pretratado en $\text{NaNO}_3$ 6 h a 420°C (MPa) Tratamiento 72 h 360°C en $\text{KNO}_3$
477	494	506
480	495	511
476	499	510
485	505	505
480	498	511
481	506	505
475	503	507
473	499	511
471	501	509
479	503	510
481	502	507
474	495	506
473	498	510
475	498	507
470	502	507
Media $\pm$ desviación estandar	Media $\pm$ desviación estandar	Media $\pm$ desviación estandar
477 $\pm$ 4	500 $\pm$ 4	508 $\pm$ 2

## 8. RESULTADOS DEL VIDRIO 2 SOMETIDO A PRETATAMIENTOS DE RECOCIDO Y POSTERIOR INTERCAMBIO IÓNICO EN NITRATO POTÁSICO A 420°C DURANTE 6 h.

### 8.1. RESISTENCIA A FLEXIÓN.

Vidrio Recocido 1 y tratado en KNO <sub>3</sub> durante 6h a 420°C (MPa)	Vidrio Recocido 2 y tratado en KNO <sub>3</sub> durante 6h a 420°C (MPa)
336	349
342	336
349	349
330	355
330	330
336	336
342	342
324	336
335	339
348	355
320	336
328	342
342	350
346	335
330	345
339	330
Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar
336 ± 9	342 ± 8

### 8.2. MICRODUREZA KNOOP.

Vidrio Recocido 1 y tratado en KNO <sub>3</sub> durante 6h a 420°C	Vidrio Recocido 2 y tratado en KNO <sub>3</sub> durante 6h a 420°C
530	537
527	534
528	535
533	533
535	535
525	533
528	530
525	533
530	537
528	533
528	528
533	534
535	530
528	534
530	528
Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar
530 ± 3	533 ± 3



## 9. RESULTADOS DEL VIDRIO 2 SOMETIDO A PRETATAMIENTOS EN UNA DISOLUCION 1 N DE HCl Y POSTERIOR INTERCAMBIO IÓNICO EN NITRATO POTÁSICO A 400°C DURANTE 6 h.

### 9.1. RESISTENCIA A FLEXIÓN.

0 h en HCl (MPa)	1 h en HCl (MPa)	6 h en HCl (MPa)	12 h en HCl (MPa)	24 h en HCl (MPa)	48 h en HCl (MPa)
316	298	316	329	330	315
279	304	304	304	310	300
304	310	310	325	315	295
316	298	323	308	320	290
279	305	320	310	325	308
304	290	317	315	311	311
305	309	308	320	315	305
290	295	303	322	308	294
310	300	315	309	305	312
306	309	310	307	314	307
292	312	320	330	323	300
290	303	305	324	329	310
315	310	300	311	320	315
313	298	319	323	310	300
300	308	323	318	308	295
285	300	315	307	314	305
Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar
300 ± 13	303 ± 6	313 ± 7	316 ± 9	316 ± 8	304 ± 8

### 9.2. MICRODUREZA KNOOP.

0 h en HCl	1 h en HCl	6 h en HCl	12 h en HCl	24 h en HCl	48 h en HCl
533	535	538	541	540	535
533	531	537	537	540	538
531	537	535	537	535	533
528	533	533	538	541	535
535	535	535	538	538	533
531	534	540	540	534	534
530	530	537	535	535	531
530	535	535	537	540	533
533	537	531	535	533	537
528	534	538	538	537	534
535	534	537	541	535	538
531	537	533	538	537	537
533	531	534	535	534	531
534	535	537	534	540	533
535	538	534	533	534	531
Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar
532 ± 3	534 ± 3	536 ± 3	537 ± 3	537 ± 3	534 ± 3

## 10. RESULTADOS DEL VIDRIO 2 SOMETIDO A INTERCAMBIO IÓNICO EN NITRATO POTÁSICO CON VARIACIÓN DE LA TEMPERATURA Y TIEMPO DE TRATAMIENTO FIJO.

### 10.1. RESISTENCIA A FLEXIÓN CON TIEMPO FIJO DE TRATAMIENTO 6h.

Ciclo 1 (MPa)	Ciclo 2 (MPa)	Ciclo 3 (MPa)	Ciclo 4 (MPa)	Ciclo 5 (MPa)	Ciclo 6 (MPa)
285	285	217	279	316	279
298	290	226	298	310	300
285	270	242	285	304	310
298	273	235	280	300	289
300	285	217	295	316	308
303	292	245	300	306	303
283	270	240	290	312	290
280	273	220	282	315	280
299	280	229	277	309	295
305	275	235	296	305	300
295	288	222	292	300	305
285	293	230	275	325	292
282	274	234	283	318	289
280	269	226	295	322	298
292	273	240	301	305	286
295	280	221	290	300	295
Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar
292 ± 9	279 ± 8	230 ± 9	289 ± 9	310 ± 8	295 ± 9

### 10.2. MICRODUREZA KNOOP CON TIEMPO FIJO DE TRATAMIENTO 6 h.

Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5	Ciclo 6
502	490	481	497	501	503
497	488	477	497	506	494
498	494	480	491	503	501
495	490	484	490	502	499
497	494	488	493	501	497
495	488	477	491	498	498
495	485	480	498	497	494
498	485	476	491	502	499
502	482	485	497	506	497
499	488	484	498	503	499
495	490	490	501	503	502
498	484	488	501	502	502
495	485	482	499	506	503
494	489	480	499	503	494
490	484	477	494	498	495
Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar
497 ± 3	488 ± 4	482 ± 4	496 ± 4	502 ± 3	498 ± 3

### 10.3. RESISTENCIA A FLEXIÓN CON TIEMPO FIJO DE TRATAMIENTO 14h.

Ciclo 1 (MPa)	Ciclo 2 (MPa)	Ciclo 3 (MPa)	Ciclo 4 (MPa)	Ciclo 5 (MPa)	Ciclo 6 (MPa)
335	355	310	316	332	298
348	350	319	292	325	285
352	343	332	304	320	300
325	335	329	310	329	279
341	330	310	316	316	285
335	329	315	292	314	295
330	352	326	295	319	305
327	345	330	305	310	300
324	339	335	312	308	295
348	334	315	300	305	284
342	328	309	290	327	280
335	356	316	309	320	303
339	345	312	314	325	298
329	337	322	311	330	282
344	335	325	298	315	279
350	349	311	292	332	299
Media $\pm$ desviación estandar	Media $\pm$ desviación estandar	Media $\pm$ desviación estandar	Media $\pm$ desviación estandar	Media $\pm$ desviación estandar	Media $\pm$ desviación estandar
338 $\pm$ 9	341 $\pm$ 9	320 $\pm$ 9	304 $\pm$ 9	320 $\pm$ 9	292 $\pm$ 9

### 10.4. MICRODUREZA KNOOP CON TIEMPO FIJO DE TRATAMIENTO 6 h.

Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5	Ciclo 6
505	507	506	502	498	497
506	510	509	502	506	494
509	507	503	497	505	490
506	510	504	497	502	493
510	513	502	505	499	494
509	511	503	499	497	493
507	513	505	502	499	488
505	510	507	501	505	497
507	507	503	505	502	488
502	511	501	497	505	495
509	507	505	499	501	493
509	506	510	498	502	497
506	513	507	497	503	495
503	509	505	498	498	488
510	511	502	495	503	490
Media $\pm$ desviación estandar	Media $\pm$ desviación estandar	Media $\pm$ desviación estandar	Media $\pm$ desviación estandar	Media $\pm$ desviación estandar	Media $\pm$ desviación estandar
507 $\pm$ 2	510 $\pm$ 2	505 $\pm$ 3	499 $\pm$ 3	502 $\pm$ 3	493 $\pm$ 3

## 11. RESULTADOS DEL TRATAMIENTO EN NITRATO POTÁSICO DE VIDRIOS DE DIFERENTE ESPESOR.

### 11.1. VIDRIOS DE ESPESOR 2 mm.

#### 11.1.1. RESISTENCIA A FLEXIÓN.

Sin Tratamiento (MPa)	Tratamiento a 420°C 6 h (MPa)	Tratamiento a 420°C 12 h (MPa)	Tratamiento a 420°C 16 h (MPa)
60	224	259	270
64	233	243	265
61	238	245	250
68	231	252	255
65	220	238	259
59	226	235	268
63	240	253	272
65	235	245	261
60	242	240	253
68	222	250	249
60	224	259	270
Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar
63 ± 3	231 ± 8	246 ± 9	260 ± 9

#### 11.1.2. MICRODUREZA KNOOP.

Sin Tratamiento (MPa)	Tratamiento a 420°C 6 h (MPa)	Tratamiento a 420°C 12 h (MPa)	Tratamiento a 420°C 16 h (MPa)
474	524	524	511
471	517	520	509
467	520	525	514
473	521	521	515
476	518	520	513
473	517	518	509
468	521	523	507
475	521	525	511
473	523	527	507
468	520	517	509
473	517	521	510
471	518	525	507
473	524	520	509
471	521	523	513
475	517	521	511
Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar
472 ± 3	520 ± 2	522 ± 3	525 ± 6

## 11.2. VIDRIOS DE ESPESOR 4 mm.

### 11.2.1. RESISTENCIA A FLEXIÓN.

Sin Tratamiento (MPa)	Tratamiento a 420°C 6 h (MPa)	Tratamiento a 420°C 12 h (MPa)	Tratamiento a 420°C 16 h (MPa)
60	183	200	236
64	193	203	210
55	180	206	225
63	186	213	213
65	178	193	219
59	185	213	210
59	197	210	208
55	190	195	215
60	192	211	222
62	179	215	225
60	183	200	236
Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar
63 ± 3	186 ± 6	204 ± 8	218 ± 9

### 11.2.2. MICRODUREZA KNOOP.

Sin Tratamiento (MPa)	Tratamiento a 420°C 6 h (MPa)	Tratamiento a 420°C 12 h (MPa)	Tratamiento a 420°C 16 h (MPa)
468	498	507	523
471	502	509	521
467	497	514	517
469	505	513	521
465	502	510	518
467	497	513	523
471	502	511	520
474	498	511	524
474	499	514	520
471	505	515	521
473	501	513	523
470	498	510	517
468	506	509	521
474	499	511	524
475	498	507	520
Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar
470 ± 3	500 ± 3	511 ± 2	521 ± 2

### 11.3. VIDRIOS DE ESPESOR 6 mm.

#### 11.3.1. RESISTENCIA A FLEXIÓN.

Sin Tratamiento (MPa)	Tratamiento a 420°C 6 h (MPa)	Tratamiento a 420°C 12 h (MPa)	Tratamiento a 420°C 16 h (MPa)
62	147	165	179
58	151	175	167
65	150	169	172
59	145	177	186
69	159	162	184
65	143	165	177
59	156	183	168
66	149	175	173
60	140	164	175
67	160	182	180
62	147	165	179
Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar
63 ± 4	150 ± 7	172 ± 8	176 ± 6

#### 11.3.2. MICRODUREZA KNOOP.

Sin Tratamiento (MPa)	Tratamiento a 420°C 6 h (MPa)	Tratamiento a 420°C 12 h (MPa)	Tratamiento a 420°C 16 h (MPa)
470	503	510	518
465	503	507	520
469	505	513	517
465	498	514	520
470	505	511	521
473	505	510	518
468	506	510	523
465	503	513	517
471	501	511	521
469	506	507	520
468	502	509	521
470	505	506	520
465	503	507	517
464	499	510	524
469	502	507	523
Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar
468 ± 3	503 ± 2	510 ± 3	520 ± 6

#### 11.4. VIDRIOS DE ESPESOR 8 mm.

##### 11.4.1. RESISTENCIA A FLEXIÓN.

Sin Tratamiento (MPa)	Tratamiento a 420°C 6 h (MPa)	Tratamiento a 420°C 12 h (MPa)	Tratamiento a 420°C 16 h (MPa)
69	170	182	189
74	157	189	193
75	170	188	197
71	157	193	198
76	169	185	202
79	155	194	186
77	160	180	190
69	172	175	198
67	160	194	182
78	167	196	203
69	170	182	189
Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar
74 ± 4	164 ± 6	188 ± 7	194 ± 7

##### 11.4.2. MICRODUREZA KNOOP.

Sin Tratamiento (MPa)	Tratamiento a 420°C 6 h (MPa)	Tratamiento a 420°C 12 h (MPa)	Tratamiento a 420°C 16 h (MPa)
461	494	506	513
462	497	505	518
468	495	507	514
463	498	506	513
462	495	511	515
465	498	509	513
464	495	505	511
458	501	510	518
461	498	507	517
462	498	506	520
461	502	513	517
458	498	511	515
462	497	506	511
463	499	510	517
461	497	505	514
Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar	Media ± desviación estandar
462 ± 3	497 ± 2	508 ± 3	515 ± 3

## **APÉNDICE II: SCATTERING DE RAYOS X.**



## RESULTADOS DE LAS MEDIDAS DE SCATTERING DE RAYOS X.

Los datos correspondientes al análisis de los datos de scattering de rayos X del vidrio 2 sin templar y templados en nitrato potásico a 420°C durante 1, 3, 6, 12, 24, 48 y 72 h fueron recogidos en la siguiente tabla.

Sample	Obs. Máx	d ( Ob.Máx)	Máx I	Net H	FWHM	Chord M.	I. Breadth	Grav.C.	d (G.C.)	RArea	Net Area
V02	24,900	3,57303	27,4	25,7	14,289	25,722	14,334	25,634	3,47234	420,3	367,9
420°C 1h	25,700	3,46359	27,4	24,3	13,897	26,168	14,074	26,087	3,41312	429,1	342,5
420°C 3h	26,100	3,41141	26,9	24,6	13,756	26,388	13,898	26,362	3,37815	405,0	342,4
420°C 6h	27,370	3,25593	27,0	24,2	12,694	26,920	13,145	26,641	3,34335	390,3	317,5
420°C 12 h	26,910	3,31053	26,8	24,5	12,704	26,840	13,156	26,664	3,34046	382,7	322,7
420°C 24h	27,390	3,25360	26,7	24,6	12,384	27,144	12,846	26,999	3,29984	371,1	315,7
420°C 48h	28,070	3,17630	27,0	24,7	11,080	27,527	12,093	27,028	3,29641	356,4	298,9
420°C 72h	28,010	3,18297	26,0	24,6	10,651	27,746	11,587	27,319	3,26194	321,9	285,0

Los datos correspondientes al análisis de los datos de scattering de rayos X de muestras de vidrio 2 que fueron sometidos a intercambio iónico durante 12 h a diferentes temperaturas se muestran en la siguiente tabla.

Sample	Obs. Máx	d ( Ob.Máx)	Máx I	Net H	FWHM	Chord M.	I. Breadth	Grav.C.	d (G.C.)	RArea	Net Area
360°C 12 h	25,580	3,47956	28,1	25,6	14,287	26,217	14,421	26,133	3,40721	441,3	368,7
380°C 12 h	26,630	3,34470	26,9	24,0	13,084	26,711	13,322	26,553	3,35427	398,6	319,5
400°C 12h	27,190	3,27707	27,6	24,8	12,369	26,902	12,831	26,664	3,34055	390,5	318,1
420°C 12 h	26,910	3,31053	26,8	24,5	12,704	26,840	13,156	26,664	3,34046	382,7	322,7
440°C 12h	27,400	3,25243	26,6	24,4	12,704	27,061	13,153	26,849	3,31791	378,1	320,4
460°C 12h	27,952	3,18946	27,1	25,7	11,057	27,651	12,013	27,230	3,27230	345,3	308,9
480°C 12h	27,900	3,19527	25,7	24,2	10,692	27,598	11,825	26,936	3,30741	324,0	286,2

### **APÉNDICE III: DIFUSIÓN IÓNICA.**

## 1. FUNCIÓN ERROR.

$\Phi$	$\text{erf } \Phi$	$\Phi$	$\text{erf } \Phi$
0,000	0,0000	0,850	0,7707
0,025	0,0282	0,900	0,7970
0,050	0,0564	0,950	0,8209
0,100	0,1125	1,000	0,8247
0,150	0,1680	1,100	0,8802
0,200	0,2227	1,200	0,9103
0,250	0,2763	1,300	0,9340
0,300	0,3286	1,400	0,9523
0,350	0,3794	1,500	0,9661
0,400	0,4284	1,600	0,9763
0,450	0,4755	1,700	0,9838
0,500	0,5205	1,800	0,9891
0,550	0,5633	1,900	0,9928
0,600	0,6039	2,000	0,9953
0,650	0,6420	2,200	0,9981
0,700	0,6778	2,400	0,9993
0,750	0,7112	2,600	0,9998
0,800	0,7421	2,800	0,9999

## 2. DATOS PARA EL CÁLCULO DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN PARA EL VIDRIO 1 SOMETIDO A INTERCAMBIO IÓNICO EN $\text{KNO}_3$ A UNA TEMPERATURAS DE TRATAMIENTO DE 400°C A 480°C

400°C 1h												
Distancia d (μm)	$d/(t^{0,5})$ (μm/min <sup>0,5</sup> )	Intensidad	% K <sub>2</sub> O	% K	C/Cb	erf Φ	erf Φ1	erf Φ2	Φ1	Φ2	Φ	D (cm <sup>2</sup> /s)
0	0,000	400	13,92	5,37	1,00	0,0000					0,000	
2	0,258	349,6	12,01	4,63	0,86	0,1400	0,1125	0,1680	0,10	0,15	0,125	2,00E-11
4	0,516	148	4,38	1,69	0,31	0,7000	0,6778	0,6778	0,70	0,70	0,700	1,50E-11
6	0,775	58	0,97	0,37	0,07	0,9500	0,934	0,9523	1,5	1,60	1,587	9,92E-12
8	1,033	40	0,29	0,11	0,02	0,0000						

400°C 2h												
Distancia d (μm)	$d/(t^{0,5})$ (μm/min <sup>0,5</sup> )	Intensidad	% K <sub>2</sub> O	% K	C/Cb	erf Φ	erf Φ1	erf Φ2	Φ1	Φ2	Φ	D (cm <sup>2</sup> /s)
0	0,000	400	13,92	5,37	1,00	0,0000					0,000	
2	0,183	355	12,25	4,71	0,88	0,1250	0,2227	0,2763	0,20	0,25	0,109	1,17E-10
4	0,365	187	5,85	2,25	0,42	0,5926	0,5633	0,6039	0,55	0,60	0,586	1,62E-11
6	0,548	101	2,64	1,01	0,19	0,8296	0,8247	0,8802	1,00	1,10	1,009	1,23E-11
8	0,730	59	0,97	0,38	0,07	0,9481	0,9323	0,9523	1,30	1,40	1,379	1,17E-11
10	0,913	45	0,56	0,19	0,04	0,9852	0,9838	0,9891	1,70	1,80	1,726	1,17E-11
12	1,095	40	0,29	0,11	0,02	1,0000						

400°C 4h												
Distancia d (μm)	$d/(t^{0,5})$ (μm/min <sup>0,5</sup> )	Intensidad	% K <sub>2</sub> O	% K	C/Cb	erf Φ	erf Φ1	erf Φ2	Φ1	Φ2	Φ	D (cm <sup>2</sup> /s)
0	0,000	400	13,92	5,37	1,00	0,0000					0,000	
2	0,129	356	12,25	4,73	0,88	0,1212	0,1125	0,1680	0,10	0,15	0,108	5,97E-11
4	0,258	255	8,35	3,24	0,60	0,4040	0,3794	0,4284	0,35	0,40	0,375	1,97E-11
6	0,387	164	5,01	1,92	0,36	0,6566	0,6420	0,6778	0,65	0,70	0,670	1,39E-11
8	0,516	109	2,92	1,12	0,21	0,8081	0,7970	0,8209	0,90	0,95	0,923	1,30E-11
10	0,645	76	1,67	0,64	0,12	0,8990	0,8802	0,9103	1,10	1,20	1,162	1,28E-11
12	0,775	55	0,84	0,32	0,06	0,9596	0,9533	0,9661	1,40	1,50	1,400	1,28E-11
14	0,904	40	0,29	0,11	0,02	1,0000						
400°C 6h												
Distancia d (μm)	$d/(t^{0,5})$ (μm/min <sup>0,5</sup> )	Intensidad	% K <sub>2</sub> O	% K	C/Cb	erf Φ	erf Φ1	erf Φ2	Φ1	Φ2	Φ	D (cm <sup>2</sup> /s)
0	0,000	400	13,92	5,37	1,00	0,0000					0,000	
2	0,105	367	12,66	4,88	0,91	0,0926	0,0564	0,1125	0,05	0,10	0,0822	6,84E-11
4	0,211	317	10,77	4,15	0,77	0,2315	0,2227	0,2763	0,20	0,25	0,2082	4,27E-11
6	0,316	233	7,61	2,93	0,55	0,4630	0,4284	0,4755	0,40	0,45	0,4367	2,19E-11
8	0,422	177	5,46	2,11	0,39	0,6204	0,6039	0,6420	0,60	0,65	0,6216	1,92E-11
10	0,527	130	3,70	1,43	0,27	0,7500	0,7421	0,7707	0,80	0,85	0,8138	1,75E-11
12	0,632	93	2,31	0,89	0,17	0,8518	0,8247	0,8802	1,00	1,10	1,0489	1,51E-11
14	0,738	67	1,30	0,50	0,09	0,9524	0,9103	0,9524	1,20	1,30	1,3000	1,34E-11
16	0,843	50	0,67	0,26	0,05	0,9722	0,9661	0,9763	1,50	1,60	1,5600	1,22E-11
18	0,949	40	0,29	0,11	0,02	1,0000						

400°C 8h												
Distancia d (μm)	$d/(t^{0.5})$ (μm/min <sup>0.5</sup> )	Intensidad	% K <sub>2</sub> O	% K	C/Cb	erf Φ	erf Φ1	erf Φ2	Φ1	Φ2	Φ	D (cm <sup>2</sup> /s)
0	0,000	400	13,92	1,00	0,00	5,37	1,00	0,0000				
2	0,091	369	12,76	0,92	0,71	4,92	0,92	0,0855	0,0564	0,1125	0,05	6,03E-11
4	0,183	323	11,01	0,79	1,41	4,25	0,79	0,2137	0,168	0,2227	0,15	3,78E-11
6	0,274	280	9,38	0,67	2,12	3,62	0,67	0,3333	0,3286	0,3794	0,30	3,37E-11
8	0,365	209	6,70	0,48	2,83	2,58	0,48	0,5299	0,5205	0,5633	0,50	2,13E-11
10	0,456	154	4,60	0,33	3,54	1,77	0,33	0,6838	0,6778	0,7112	0,70	1,73E-11
12	0,548	123	3,44	0,25	4,24	1,32	0,25	0,7692	0,7421	0,7707	0,80	1,74E-11
14	0,639	92	2,27	0,16	4,95	0,87	0,16	0,8547	0,8247	0,8802	1,00	1,53E-11
16	0,730	74	1,57	0,11	5,66	0,60	0,11	0,9060	0,8802	0,9103	1,10	1,58E-11
18	0,822	62	1,11	0,08	6,36	0,42	0,08	0,9402	0,934	0,9523	1,30	1,58E-11
20	0,913	52	0,76	0,05	7,07	0,29	0,05	0,9658	0,9523	0,9661	1,40	1,55E-11
22	1,004	40	0,29	0,02	7,78	0,11	0,02	1,0000				

400°C 16h												
Distancia d (μm)	$d/(t^{0,5})$ (μm/min <sup>0,5</sup> )	Intensidad	% K <sub>2</sub> O	% K	C/Cb	erf Φ	erf Φ1	erf Φ2	Φ1	Φ2	Φ	D (cm <sup>2</sup> /s)
0	0,000	400	13,92	5,37	1,00	0,0000					0,000	
2	0,065	388	13,47	5,19	0,97	0,0333	0,0282	0,0564	0,025	0,05	0,030	1,99E-10
4	0,129	353	12,14	4,68	0,87	0,1305	0,1125	0,168	0,10	0,15	0,116	5,14E-11
6	0,194	312	10,59	4,08	0,76	0,2444	0,2227	0,2763	0,20	0,25	0,220	3,22E-11
8	0,258	269	8,96	3,46	0,64	0,3639	0,3282	0,3794	0,30	0,35	0,335	2,48E-11
10	0,323	223	7,21	2,78	0,52	0,4921	0,4755	0,5205	0,45	0,50	0,468	1,98E-11
12	0,387	183	5,70	2,20	0,41	0,6032	0,5633	0,6039	0,55	0,60	0,599	1,74E-11
14	0,452	146	4,29	1,65	0,31	0,7063	0,6778	0,7112	0,70	0,75	0,743	1,54E-11
16	0,516	120	3,32	1,28	0,24	0,7778	0,7707	0,797	0,85	0,90	0,863	1,49E-11
18	0,581	106	2,78	1,07	0,20	0,8175	0,797	0,8209	0,90	0,95	0,943	1,58E-11
20	0,645	89	2,13	0,82	0,15	0,8651	0,8247	0,8802	1,00	1,10	1,073	1,51E-11
22	0,710	71	1,48	0,57	0,11	0,9127	0,9103	0,934	1,20	1,30	1,210	1,43E-11
24	0,775	60	1,05	0,40	0,07	0,9444	0,934	0,9523	1,30	1,40	1,357	1,36E-11
26	0,839	51	0,72	0,28	0,05	0,9682	0,9661	0,9763	1,50	1,60	1,521	1,27E-11
28	0,904	46	0,51	0,19	0,04	0,9841	0,9838	0,9891	1,70	1,80	1,706	1,17E-11
30	0,968	43	0,40	0,15	0,03	0,9921	0,9891	0,9928	1,80	1,90	1,880	1,11E-11
32	1,033	40	0,29	5,37	1,00	0,0000						

400°C 24h												
Distancia d (μm)	$d/(t^{0,5})$ (μm/min <sup>0,5</sup> )	Intensidad	% K <sub>2</sub> O	% K	C/Cb	erf Φ	erf Φ1	erf Φ2	Φ1	Φ2	Φ	D (cm <sup>2</sup> /s)
0	0,000	400	13,92	5,37	1,00	0,0000					0,000	
2	0,053	395	13,73	5,30	0,99	0,0139	0,0282	0,0564	0,025	0,05	0,012	7,66E-10
4	0,105	370	12,79	4,93	0,92	0,0833	0,0564	0,1125	0,05	0,10	0,074	8,46E-11
6	0,158	340	11,65	4,49	0,84	0,1666	0,1125	0,168	0,10	0,15	0,149	4,71E-11
8	0,211	300	10,13	3,91	0,73	0,2778	0,2763	0,3286	0,25	0,30	0,251	2,93E-11
10	0,264	250	8,24	3,18	0,59	0,4167	0,3794	0,4284	0,35	0,40	0,388	1,92E-11
12	0,316	204	6,51	2,51	0,47	0,5438	0,5205	0,5633	0,50	0,55	0,527	1,50E-11
14	0,369	179	5,55	2,14	0,40	0,6140	0,6039	0,642	0,60	0,65	0,613	1,51E-11
16	0,422	149	4,44	1,71	0,32	0,6959	0,6778	0,7112	0,70	0,75	0,727	1,40E-11
18	0,474	126	3,56	1,37	0,26	0,7602	0,7421	0,7707	0,80	0,85	0,832	1,36E-11
20	0,527	109	2,92	1,13	0,21	0,8070	0,797	0,8209	0,90	0,95	0,921	1,36E-11
22	0,580	95	2,36	0,91	0,17	0,8479	0,8247	0,8802	1,00	1,10	1,042	1,29E-11
24	0,632	80	1,80	0,69	0,13	0,8889	0,8802	0,9103	1,10	1,20	1,129	1,31E-11
26	0,685	69	1,41	0,54	0,10	0,9181	0,9103	0,934	1,20	1,30	1,233	1,29E-11
28	0,738	61	1,09	0,42	0,08	0,9415	0,934	0,9523	1,30	1,40	1,341	1,26E-11
30	0,791	51	0,69	0,26	0,05	0,9708	0,9661	0,9763	1,50	1,60	1,546	1,09E-11
32	0,843	46	0,53	0,20	0,04	0,9825	0,9763	0,9838	1,60	1,70	1,682	1,05E-11
34	0,896	42	0,37	0,14	0,03	0,9941	0,9928	0,9953	1,90	2,00	1,954	8,76E-12
36	0,949	40	0,29	0,11	0,02	1,0000						



420°C 1h												
Distancia d (μm)	d/(t <sup>0,5</sup> ) (μm/min <sup>0,5</sup> )	Intensidad	% K <sub>2</sub> O	% K	C/Cb	erf Φ	erf Φ1	erf Φ2	Φ1	Φ2	Φ	D (cm <sup>2</sup> /s)
0	0,000	400	13,92	5,37	1,00	0,0000					0,000	
2	0,258	360	12,41	4,79	0,89	0,1111	0,0564	0,1125	0,05	0,10	0,099	2,85E-10
4	0,516	234	7,65	2,95	0,55	0,4603	0,4284	0,4755	0,40	0,45	0,434	5,90E-11
6	0,775	149	4,40	1,70	0,32	0,6984	0,6778	0,7112	0,70	0,75	0,731	4,68E-11
8	1,033	91	2,24	0,86	0,16	0,8571	0,8247	0,8802	1,00	1,10	1,058	3,97E-11
10	1,291	57	0,94	0,36	0,07	0,9524	0,9523	0,9661	1,40	1,50	1,401	3,54E-11
12	1,549	40	0,29	0,11	0,02	1,0000						

420°C 2h												
Distancia d (μm)	d/(t <sup>0,5</sup> ) (μm/min <sup>0,5</sup> )	Intensidad	% K <sub>2</sub> O	% K	C/Cb	erf Φ	erf Φ1	erf Φ2	Φ1	Φ2	Φ	D (cm <sup>2</sup> /s)
0	0,000	400	13,92	5,37	1,00	0,0000					0,000	
2	0,183	375	12,97	5,00	0,93	0,0694	0,0564	0,1125	0,05	0,10	0,062	3,66E-10
4	0,365	285	9,57	3,69	0,69	0,3194	0,3286	0,3794	0,30	0,35	0,291	6,56E-11
6	0,548	200	6,35	2,45	0,46	0,5555	0,5633	0,6039	0,55	0,60	0,540	4,28E-11
8	0,730	150	4,46	1,72	0,32	0,6944	0,7112	0,7421	0,75	0,80	0,723	4,25E-11
10	0,913	105	2,75	1,06	0,20	0,8194	0,8247	0,8802	1,00	1,10	0,991	3,54E-11
12	1,095	65	1,24	0,48	0,09	0,9306	0,9103	0,934	1,20	1,30	1,285	3,03E-11
14	1,278	40	0,29	0,11	0,02	1,0000						

420°C 4h												
Distancia d (μm)	$d/(t^{0.5})$ (μm/min <sup>0.5</sup> )	Intensidad	% K <sub>2</sub> O	% K	C/Cb	erf Φ	erf Φ1	erf Φ2	Φ1	Φ2	Φ	D (cm <sup>2</sup> /s)
0	0,000	400	13,92	5,37	1,00	0,0000					0,000	
2	0,129	383	13,28	5,12	0,95	0,0472	0,0282	0,0564	0,025	0,050	0,042	3,97E-10
4	0,258	355	12,22	4,71	0,88	0,1250	0,1125	0,168	0,100	0,150	0,111	2,24E-10
6	0,387	320	10,89	4,20	0,78	0,2222	0,168	0,2227	0,150	0,200	0,200	1,57E-10
8	0,516	270	9,00	3,47	0,65	0,3611	0,3286	0,3794	0,300	0,350	0,332	1,01E-10
10	0,645	210	6,73	2,59	0,48	0,5278	0,5633	0,5203	0,500	0,550	0,541	5,92E-11
12	0,775	120	3,32	1,28	0,24	0,7778	0,7707	0,797	0,850	0,900	0,863	3,35E-11
14	0,904	70	1,43	0,55	0,10	0,9167	0,9103	0,934	1,200	1,300	1,227	2,26E-11
16	1,033	50	0,67	0,26	0,05	0,9722	0,9661	0,9763	1,500	1,600	1,560	1,83E-11
18	0,000	40	0,29	0,11	0,02	1,0000						

420°C 6h												
Distancia d (μm)	$d/(t^{0,5})$ (μm/min <sup>0,5</sup> )	Intensidad	% K <sub>2</sub> O	% K	C/Cb	erf Φ	erf Φ1	erf Φ2	Φ1	Φ2	Φ	D (cm <sup>2</sup> /s)
0	0,000	400	13,92	5,37	1,00	0,0000					0,000	
2	0,105	388	13,47	5,19	0,97	0,0333	0,0282	0,0564	0,025	0,050	0,030	5,31E-10
4	0,211	364	12,56	4,84	0,90	0,1000	0,0564	0,1125	0,050	0,100	0,089	2,35E-10
6	0,316	340	11,65	4,49	0,84	0,1666	0,1125	0,168	0,100	0,150	0,149	1,88E-10
8	0,422	284	9,53	3,68	0,68	0,3222	0,2763	0,3286	0,250	0,300	0,294	8,58E-11
10	0,527	228	7,41	2,86	0,53	0,4778	0,4755	0,5205	0,450	0,500	0,453	5,65E-11
12	0,632	168	5,14	1,98	0,37	0,6444	0,642	0,6778	0,650	0,700	0,653	3,90E-11
14	0,738	120	3,32	1,28	0,24	0,7778	0,7707	0,797	0,850	0,900	0,863	3,04E-11
16	0,843	84	1,96	0,75	0,14	0,8778	0,8202	0,8802	1,000	1,100	1,096	2,47E-11
18	0,949	56	0,90	0,34	0,06	0,9556	0,9523	0,9661	1,400	1,500	1,424	1,85E-11
20	1,054	40	0,29	0,11	0,02	1,0000						

420°C 8h												
Distancia d (µm)	$d/(t^{0,5})$ (µm/min <sup>0,5</sup> )	Intensidad	% K <sub>2</sub> O	% K	C/Cb	erf Φ	erf Φ1	erf Φ2	Φ1	Φ2	Φ	D (cm <sup>2</sup> /s)
0	0,000	400	13,92	5,37	1,00	0,0000					0,000	
2	0,091	389	13,52	5,21	0,97	0,0296	0,0282	0,0564	0,025	0,050	0,026	5,04E-10
4	0,183	369	12,76	4,92	0,92	0,0852	0,0564	0,1125	0,050	0,100	0,076	2,43E-10
6	0,274	343	11,75	4,53	0,84	0,1592	0,1125	0,1680	0,100	0,150	0,142	1,55E-10
8	0,365	305	10,34	3,99	0,74	0,2629	0,2227	0,2763	0,200	0,250	0,238	9,85E-11
10	0,456	260	8,62	3,32	0,62	0,3889	0,3794	0,4284	0,350	0,400	0,360	6,71E-11
12	0,548	224	7,26	2,80	0,52	0,4889	0,4755	0,5205	0,450	0,500	0,465	5,78E-11
14	0,639	187	5,84	2,25	0,42	0,5926	0,5633	0,6039	0,550	0,600	0,586	4,95E-11
16	0,730	147	4,33	1,67	0,31	0,7037	0,6778	0,7112	0,700	0,750	0,739	4,07E-11
18	0,822	113	3,07	1,18	0,22	0,7963	0,7707	0,797	0,850	0,900	0,899	3,48E-11
20	0,913	87	2,06	0,79	0,15	0,8704	0,8247	0,8802	1,000	1,100	1,082	2,96E-11
22	1,004	67	1,30	0,50	0,09	0,9259	0,9103	0,9340	1,200	1,300	1,266	2,62E-11
24	1,095	57	0,95	0,36	0,07	0,9518	0,9340	0,9523	1,300	1,400	1,398	2,56E-11
26	1,187	48	0,59	0,23	0,04	0,9778	0,9763	0,9838	1,600	1,700	1,620	2,24E-11
28	1,278	40	0,29	0,11	0,02	1,0000						

420°C 16h												
Distancia d (μm)	$d/(t^{0,5})$ (μm/min <sup>0,5</sup> )	Intensidad	% K <sub>2</sub> O	% K	C/Cb	erf Φ	erf Φ1	erf Φ2	Φ1	Φ2	Φ	D (cm <sup>2</sup> /s)
0	0,000	400	13,92	5,37	1,00	0,0000					0,000	
2	0,065	395	13,72	5,29	0,99	0,0148	0	0,0282	0,000	0,0250	0,013	1,01E-09
4	0,129	387	13,42	5,18	0,96	0,0370	0,0282	0,0564	0,025	0,0500	0,033	6,45E-10
6	0,194	377	13,06	5,04	0,94	0,0629	0,0564	0,1125	0,050	0,1000	0,056	5,01E-10
8	0,258	365	12,61	4,86	0,91	0,0963	0,0564	0,1125	0,050	0,1000	0,086	3,80E-10
10	0,323	347	11,90	4,59	0,85	0,1481	0,1125	0,168	0,100	0,1500	0,132	2,49E-10
12	0,387	320	10,89	4,20	0,78	0,2222	0,168	0,2227	0,150	0,2000	0,200	1,57E-10
14	0,452	293	9,88	3,81	0,71	0,2963	0,2763	0,3286	0,250	0,3000	0,269	1,17E-10
16	0,516	267	8,87	3,42	0,64	0,3704	0,3286	0,3794	0,300	0,3500	0,341	9,55E-11
18	0,581	240	7,86	3,03	0,56	0,4444	0,4284	0,4755	0,400	0,4500	0,417	8,09E-11
20	0,645	213	6,85	2,64	0,49	0,5185	0,4755	0,5205	0,450	0,5000	0,498	7,01E-11
22	0,710	200	6,35	2,45	0,46	0,5555	0,5205	0,5633	0,500	0,5500	0,541	7,18E-11
24	0,775	187	5,84	2,25	0,42	0,5926	0,5633	0,6039	0,550	0,6000	0,586	7,28E-11
26	0,839	160	4,83	1,86	0,35	0,6667	0,642	0,6778	0,650	0,7000	0,684	6,26E-11
28	0,904	133	3,82	1,47	0,27	0,7407	0,7112	0,7421	0,750	0,8000	0,798	5,35E-11
30	0,968	116	3,17	1,22	0,23	0,7889	0,7707	0,797	0,850	0,9000	0,885	4,99E-11
32	1,033	100	2,56	0,99	0,18	0,8333	0,8247	0,8802	1,000	1,1000	1,016	4,31E-11
34	1,097	80	1,80	0,69	0,13	0,8889	0,8802	0,9103	1,100	1,2000	1,129	3,94E-11
36	1,162	60	1,05	0,40	0,07	0,9444	0,934	0,9523	1,300	1,4000	1,357	3,05E-11
38	1,226	40	0,29	0,11	0,02	1,0000						

420°C 24h												
Distancia d (μm)	$d/(t^{0,5})$ (μm/min <sup>0,5</sup> )	Intensidad	% K <sub>2</sub> O	% K	C/Cb	erf Φ	erf Φ1	erf Φ2	Φ1	Φ2	Φ	D (cm <sup>2</sup> /s)
0	0,000	402	13,99	5,37	1,00	0,0000					0,000	
2	0,053	396	13,78	5,31	0,99	0,0106	0,0000	0,0282	0,000	0,0250	0,009	1,32E-09
4	0,105	390	13,56	5,23	0,97	0,0264	0,0000	0,0282	0,000	0,0250	0,023	8,43E-10
6	0,158	383	13,27	5,12	0,95	0,0476	0,0282	0,0564	0,025	0,0500	0,042	5,85E-10
8	0,211	375	12,98	5,01	0,93	0,0688	0,0564	0,1125	0,050	0,1000	0,061	4,97E-10
10	0,264	366	12,62	4,87	0,91	0,0952	0,0564	0,1125	0,050	0,1000	0,085	4,04E-10
12	0,316	352	12,12	4,67	0,87	0,1323	0,1125	0,168	0,100	0,1500	0,118	3,00E-10
14	0,369	328	11,18	4,31	0,80	0,2010	0,1680	0,2227	0,150	0,2000	0,180	1,75E-10
16	0,422	312	10,60	4,09	0,76	0,2434	0,2227	0,2763	0,200	0,2500	0,219	1,54E-10
18	0,474	297	10,03	3,87	0,72	0,2857	0,2763	0,3286	0,250	0,3000	0,259	1,40E-10
20	0,527	276	9,23	3,56	0,66	0,3439	0,3286	0,3794	0,300	0,3500	0,315	1,17E-10
22	0,580	248	8,15	3,14	0,59	0,4233	0,3794	0,4284	0,350	0,4000	0,395	8,99E-11
24	0,632	225	7,29	2,81	0,52	0,4868	0,4755	0,5205	0,450	0,5000	0,463	7,79E-11
26	0,685	198	6,28	2,42	0,45	0,5608	0,5205	0,5633	0,500	0,5500	0,547	6,53E-11
28	0,738	158	4,76	1,84	0,34	0,6719	0,642	0,6778	0,650	0,7000	0,692	4,74E-11
30	0,791	149	4,40	1,70	0,32	0,6984	0,6778	0,7112	0,700	0,7500	0,731	4,88E-11
32	0,843	128	3,61	1,39	0,26	0,7566	0,7421	0,7707	0,800	0,8500	0,825	4,35E-11
34	0,896	107	2,81	1,08	0,20	0,8148	0,7970	0,8209	0,900	0,9500	0,937	3,81E-11
36	0,949	88	2,09	0,81	0,15	0,8677	0,8247	0,8802	1,000	1,1000	1,078	3,23E-11
38	1,001	78	1,73	0,67	0,12	0,8942	0,8802	0,9103	1,100	1,2000	1,146	3,18E-11
40	1,054	61	1,08	0,42	0,08	0,9418	0,9340	0,9523	1,300	1,4000	1,343	2,57E-11
42	1,107	53	0,79	0,30	0,06	0,9630	0,9523	0,9661	1,400	1,5000	1,477	2,34E-11

420°C 24h (continuación)												
Distancia d (μm)	$d/(t^{0.5})$ (μm/min <sup>0.5</sup> )	Intensidad	% K <sub>2</sub> O	% K	C/Cb	erf Φ	erf Φ1	erf Φ2	Φ1	Φ2	Φ	D (cm <sup>2</sup> /s)
44	1,160	48	0,58	0,22	0,04	0,9788	0,9763	0,9838	1,600	1,7000	1,634	2,10E-11
46	1,212	40	0,29	0,11	0,02	1,0000						

440°C 1h												
Distancia d (μm)	$d/(t^{0.5})$ (μm/min <sup>0.5</sup> )	Intensidad	% K <sub>2</sub> O	% K	C/Cb	erf Φ	erf Φ1	erf Φ2	Φ1	Φ2	Φ	D (cm <sup>2</sup> /s)
0	0,000	400	13,92	5,37	1,00	0,0000					0,000	
2	0,258	383	13,29	5,13	0,95	0,0463	0,0282	0,0564	0,025	0,050	0,041	1,65E-09
4	0,516	343	11,78	4,54	0,85	0,1574	0,1125	0,1680	0,100	0,150	0,140	5,63E-10
6	0,775	277	9,25	3,57	0,66	0,3426	0,3286	0,3794	0,300	0,350	0,314	2,54E-10
8	1,033	217	6,98	2,69	0,50	0,5092	0,4755	0,5205	0,450	0,500	0,487	1,87E-10
10	1,291	150	4,46	1,72	0,32	0,6944	0,6778	0,7112	0,700	0,750	0,725	1,32E-10
12	1,549	110	2,94	1,13	0,21	0,8055	0,7970	0,8209	0,900	0,950	0,918	1,19E-10
14	1,807	67	1,30	0,50	0,09	0,9259	0,9103	0,9340	1,200	1,300	1,266	8,49E-11
16	2,066	40	0,29	0,11	0,02	1,0000						

440°C 2h												
Distancia d (μm)	$d/(t^{0,5})$ (μm/min <sup>0,5</sup> )	Intensidad	% K <sub>2</sub> O	% K	C/Cb	erf Φ	erf Φ1	erf Φ2	Φ1	Φ2	Φ	D (cm <sup>2</sup> /s)
0	0,000	400	13,92	5,37	1,00	0,0000				0,000	0,000	
2	0,183	390	13,54	5,22	0,97	0,0278	0,0000	0,0282	0,000	0,025	0,025	2,29E-09
4	0,365	367	12,66	4,88	0,91	0,0926	0,0564	0,1125	0,050	0,100	0,082	8,21E-10
6	0,548	333	11,40	4,40	0,82	0,1852	0,0168	0,2227	0,150	0,200	0,191	3,43E-10
8	0,730	267	8,87	3,42	0,64	0,3704	0,3286	0,3794	0,300	0,350	0,341	1,91E-10
10	0,913	208	6,66	2,57	0,48	0,5324	0,5205	0,5633	0,500	0,550	0,514	1,31E-10
12	1,095	163	4,96	1,91	0,36	0,6574	0,6420	0,6778	0,650	0,700	0,672	1,11E-10
14	1,278	132	3,76	1,45	0,27	0,7454	0,7421	0,7707	0,800	0,850	0,806	1,05E-10
16	1,461	103	2,69	1,04	0,19	0,8241	0,8209	0,8247	0,950	1,000	0,992	9,04E-11
18	1,643	82	1,87	0,72	0,13	0,8843	0,8802	0,9103	1,100	1,200	1,113	9,07E-11
20	1,826	67	1,30	0,50	0,09	0,9259	0,9103	0,9340	1,200	1,300	1,266	8,67E-11
22	2,008	40	0,29	0,11	0,02	1,0000						



440°C 4h												
Distancia d (μm)	$d/(t^{0,5})$ (μm/min <sup>0,5</sup> )	Intensidad	% K <sub>2</sub> O	% K	C/Cb	erf Φ	erf Φ1	erf Φ2	Φ1	Φ2	Φ	D (cm <sup>2</sup> /s)
0	0,000	400	13,92	5,37	1,00	0,0000					0,000	
2	0,129	394	13,69	5,28	0,98	0,0166	0,0000	0,0282	0,000	0,025	0,015	3,19E-09
4	0,258	380	13,16	5,08	0,95	0,0555	0,0282	0,0564	0,025	0,050	0,049	1,15E-09
6	0,387	364	12,56	4,84	0,90	0,1000	0,0564	0,1125	0,050	0,100	0,089	7,92E-10
8	0,516	300	10,13	3,91	0,73	0,2778	0,2763	0,3286	0,250	0,300	0,251	1,76E-10
10	0,645	256	8,47	3,27	0,61	0,4000	0,3794	0,4284	0,350	0,400	0,371	1,26E-10
12	0,775	228	7,41	2,86	0,53	0,4778	0,4755	0,5205	0,450	0,500	0,453	1,22E-10
14	0,904	188	5,89	2,27	0,42	0,5889	0,5633	0,6039	0,550	0,600	0,582	1,01E-10
16	1,033	160	4,83	1,86	0,35	0,6667	0,6420	0,6778	0,650	0,700	0,684	9,49E-11
18	1,162	132	3,77	1,45	0,27	0,7444	0,7421	0,7707	0,800	0,850	0,804	8,70E-11
20	1,291	96	2,41	0,93	0,17	0,8444	0,8247	0,8802	1,000	1,100	1,036	6,48E-11
22	1,420	76	1,65	0,64	0,12	0,9000	0,8802	0,9103	1,100	1,200	1,166	6,18E-11
24	1,549	64	1,20	0,46	0,09	0,9333	0,9103	0,9340	1,200	1,300	1,297	5,94E-11
26	1,678	48	0,59	0,23	0,04	0,9778	0,9763	0,9838	1,600	1,700	1,620	4,47E-11
28	1,807	40	0,29	0,11	0,02	1,0000						

440°C 6h												
Distancia d (μm)	$d/(t^{0,5})$ (μm/min <sup>0,5</sup> )	Intensidad	% K <sub>2</sub> O	% K	C/Cb	erf Φ	erf Φ1	erf Φ2	Φ1	Φ2	Φ	D (cm <sup>2</sup> /s)
0	0,000	400	13,92	5,37	1,00	0,0000					0,000	
2	0,105	396	13,77	5,31	0,99	0,0111	0,0000	0,0282	0,000	0,025	0,010	4,79E-09
4	0,211	387	13,42	5,18	0,96	0,0370	0,0282	0,0564	0,025	0,050	0,033	1,72E-09
6	0,316	365	12,61	4,86	0,91	0,0963	0,0564	0,1125	0,050	0,100	0,086	5,69E-10
8	0,422	320	10,89	4,20	0,78	0,2222	0,1680	0,2227	0,150	0,200	0,200	1,86E-10
10	0,527	280	9,38	3,62	0,67	0,3333	0,3286	0,3794	0,300	0,350	0,305	1,25E-10
12	0,632	248	8,17	3,15	0,59	0,4222	0,3794	0,4284	0,350	0,400	0,394	1,08E-10
14	0,738	213	6,85	2,64	0,49	0,5185	0,4755	0,5205	0,450	0,500	0,498	9,16E-11
16	0,843	184	5,74	2,21	0,41	0,6000	0,5633	0,6039	0,550	0,600	0,595	8,36E-11
18	0,949	147	4,33	1,67	0,31	0,7037	0,6778	0,7112	0,700	0,750	0,739	6,87E-11
20	1,054	123	3,42	1,32	0,25	0,7704	0,7421	0,7707	0,800	0,850	0,849	6,42E-11
22	1,160	107	2,81	1,08	0,20	0,8148	0,7970	0,8209	0,900	0,950	0,937	6,38E-11
24	1,265	85	2,01	0,77	0,14	0,8741	0,8247	0,8802	1,000	1,100	1,089	5,62E-11
26	1,370	69	1,40	0,54	0,10	0,9185	0,9103	0,9340	1,200	1,300	1,235	5,13E-11
28	1,476	56	0,90	0,34	0,06	0,9556	0,9523	0,9661	1,400	1,500	1,424	4,48E-11
30	1,581	48	0,59	0,23	0,04	0,9778	0,9763	0,9838	1,600	1,700	1,620	3,97E-11
32	1,687	45	0,49	0,19	0,04	0,9852	0,9838	0,9891	1,700	1,800	1,726	3,98E-11
34	1,792	43	0,39	0,15	0,03	0,9926	0,9891	0,9928	1,800	1,900	1,894	3,73E-11
36	1,897	40	0,29	0,11	0,02	1,0000						

440°C 8h												
Distancia d (μm)	$d/(t^{0,5})$ (μm/min <sup>0,5</sup> )	Intensidad	% K <sub>2</sub> O	% K	C/Cb	erf Φ	erf Φ1	erf Φ2	Φ1	Φ2	Φ	D (cm <sup>2</sup> /s)
0	0,000	400	13,92	5,37	1,00	0,0000					0,000	
2	0,091	397	13,82	5,33	0,99	0,0074	0,000	0,028	0,000	0,025	0,007	8,12E-09
4	0,183	389	13,52	5,21	0,97	0,0296	0,028	0,056	0,025	0,050	0,026	2,02E-09
6	0,274	371	12,81	4,94	0,92	0,0815	0,056	0,113	0,050	0,100	0,072	5,97E-10
8	0,365	347	11,90	4,59	0,85	0,1481	0,113	0,168	0,100	0,150	0,132	3,18E-10
10	0,456	320	10,89	4,20	0,78	0,2222	0,168	0,223	0,150	0,200	0,200	2,18E-10
12	0,548	293	9,88	3,81	0,71	0,2963	0,276	0,329	0,250	0,300	0,269	1,73E-10
14	0,639	280	9,38	3,62	0,67	0,3333	0,329	0,379	0,300	0,350	0,305	1,83E-10
16	0,730	248	8,17	3,15	0,59	0,4222	0,379	0,428	0,350	0,400	0,394	1,43E-10
18	0,822	213	6,85	2,64	0,49	0,5185	0,476	0,521	0,450	0,500	0,498	1,14E-10
20	0,913	192	6,05	2,33	0,43	0,5778	0,563	0,604	0,550	0,600	0,568	1,08E-10
22	1,004	179	5,54	2,14	0,40	0,6148	0,604	0,642	0,600	0,650	0,614	1,11E-10
24	1,095	149	4,43	1,71	0,32	0,6963	0,678	0,711	0,700	0,750	0,728	9,44E-11
26	1,187	120	3,32	1,28	0,24	0,7778	0,771	0,797	0,850	0,900	0,863	7,87E-11
28	1,278	93	2,31	0,89	0,17	0,8518	0,825	0,880	1,000	1,100	1,049	6,19E-11
30	1,369	80	1,80	0,69	0,13	0,8889	0,880	0,910	1,100	1,200	1,129	6,13E-11
32	1,461	67	1,30	0,50	0,09	0,9259	0,910	0,934	1,200	1,300	1,266	5,55E-11
34	1,552	51	0,69	0,27	0,05	0,9704	0,966	0,976	1,500	1,600	1,542	4,22E-11
36	1,643	45	0,49	0,19	0,04	0,9852	0,984	0,989	1,700	1,800	1,726	3,78E-11
38	1,734	43	0,39	0,15	0,03	0,9926	0,989	0,993	1,800	1,900	1,894	3,49E-11
40	1,826	40	0,29	0,11	0,02							

440°C 16h												
Distancia d (μm)	$d/(t^{0,5})$ (μm/min <sup>0,5</sup> )	Intensidad	% K <sub>2</sub> O	% K	C/Cb	erf Φ	erf Φ1	erf Φ2	Φ1	Φ2	Φ	D (cm <sup>2</sup> /s)
0	0,000	400	13,92	5,37	1,00	0,0000					0,000	
2	0,065	398	13,86	5,35	1,00	0,0044	0,0000	0,0282	0,000	0,025	0,004	1,16E-08
4	0,129	394	13,69	5,28	0,98	0,0168	0,0000	0,0282	0,000	0,025	0,015	3,12E-09
6	0,194	382	13,23	5,10	0,95	0,0505	0,0282	0,0564	0,025	0,050	0,045	7,80E-10
8	0,258	370	12,77	4,93	0,92	0,0842	0,0564	0,1125	0,050	0,100	0,075	4,97E-10
10	0,323	358	12,31	4,75	0,88	0,1178	0,1125	0,1680	0,100	0,150	0,105	3,95E-10
12	0,387	339	11,63	4,48	0,84	0,1683	0,1680	0,2227	0,150	0,200	0,150	2,77E-10
14	0,452	321	10,94	4,22	0,79	0,2188	0,1680	0,2227	0,150	0,200	0,196	2,20E-10
16	0,516	305	10,34	3,99	0,74	0,2626	0,2227	0,2763	0,200	0,250	0,237	1,97E-10
18	0,581	293	9,88	3,81	0,71	0,2963	0,2763	0,3286	0,250	0,300	0,269	1,94E-10
20	0,645	282	9,47	3,65	0,68	0,3266	0,2763	0,3286	0,250	0,300	0,298	1,95E-10
22	0,710	269	8,96	3,46	0,64	0,3636	0,3286	0,3794	0,300	0,350	0,334	1,88E-10
24	0,775	251	8,28	3,19	0,59	0,4141	0,3794	0,4284	0,350	0,400	0,385	1,68E-10
26	0,839	236	7,73	2,98	0,55	0,4545	0,4284	0,4755	0,400	0,450	0,428	1,60E-10
28	0,904	218	7,04	2,71	0,51	0,5050	0,4755	0,5205	0,450	0,500	0,483	1,46E-10
30	0,968	202	6,44	2,48	0,46	0,5488	0,5205	0,5633	0,500	0,550	0,533	1,37E-10
32	1,033	177	5,48	2,11	0,39	0,6195	0,6039	0,6420	0,600	0,650	0,620	1,15E-10
34	1,097	159	4,79	1,85	0,34	0,6700	0,6420	0,6778	0,650	0,700	0,689	1,06E-10
36	1,162	141	4,10	1,58	0,29	0,7205	0,7112	0,7421	0,750	0,800	0,765	9,61E-11
38	1,226	126	3,55	1,37	0,25	0,7609	0,7421	0,7707	0,800	0,850	0,833	9,03E-11
40	1,291	107	2,81	1,08	0,20	0,8148	0,7970	0,8209	0,900	0,950	0,937	7,91E-11

440°C 16h (continuación)												
Distancia d (μm)	d/(t <sup>0.5</sup> ) (μm/min <sup>0.5</sup> )	Intensidad	% K <sub>2</sub> O	% K	C/Cb	erf Φ	erf Φ1	erf Φ2	Φ1	Φ2	Φ	D (cm <sup>2</sup> /s)
42	1,356	93	2,31	0,89	0,17	0,8518	0,8247	0,8802	1,000	1,100	1,049	6,96E-11
44	1,420	75	1,62	0,62	0,12	0,9024	0,8802	0,9103	1,100	1,200	1,174	6,10E-11
46	1,485	65	1,25	0,48	0,09	0,9293	0,9103	0,9340	1,200	1,300	1,280	5,60E-11
48	1,549	53	0,79	0,30	0,06	0,9630	0,9523	0,9661	1,400	1,500	1,477	4,58E-11
50	1,614	48	0,61	0,23	0,04	0,9764	0,9661	0,9763	1,500	1,600	1,601	4,23E-11
52	1,678	46	0,52	0,20	0,04	0,9832	0,9763	0,9838	1,600	1,700	1,691	4,10E-11
54	1,743	44	0,43	0,16	0,03	0,9899	0,9891	0,9928	1,800	1,900	1,821	3,81E-11
56	1,807	41	0,34	0,13	0,02	0,9966	0,9953	0,9981	2,000	2,200	2,095	3,10E-11
58	1,872	40	0,29	0,11	0,02	1,0000						

440°C 24h												
Distancia d (μm)	$d/(t^{0,5})$ (μm/min <sup>0,5</sup> )	Intensidad	% K <sub>2</sub> O	% K	C/Cb	erf Φ	erf Φ1	erf Φ2	Φ1	Φ2	Φ	D (cm <sup>2</sup> /s)
0	0,000	400	13,92	5,37	1,00	0,0000					0,000	
2	0,053	399	13,88	5,36	1,00	0,0028	0,0000	0,0282	0,000	0,025	0,002	1,94E-08
4	0,105	397	13,81	5,33	0,99	0,0083	0,0000	0,0282	0,000	0,025	0,007	8,52E-09
6	0,158	392	13,62	5,25	0,98	0,0222	0,0000	0,0282	0,000	0,025	0,020	2,69E-09
8	0,211	382	13,24	5,11	0,95	0,0500	0,0282	0,0564	0,025	0,050	0,044	9,43E-10
10	0,264	365	12,60	4,86	0,90	0,0972	0,0564	0,1125	0,050	0,100	0,086	3,88E-10
12	0,316	350	12,03	4,64	0,86	0,1389	0,1125	0,1680	0,100	0,150	0,124	2,72E-10
14	0,369	330	11,27	4,35	0,81	0,1944	0,1680	0,2227	0,150	0,200	0,174	1,87E-10
16	0,422	305	10,32	3,98	0,74	0,2639	0,2227	0,2763	0,200	0,250	0,238	1,30E-10
18	0,474	288	9,68	3,73	0,70	0,3111	0,2763	0,3286	0,250	0,300	0,283	1,17E-10
20	0,527	262	8,70	3,35	0,62	0,3833	0,3794	0,4284	0,350	0,400	0,354	9,24E-11
22	0,580	240	7,86	3,03	0,56	0,4444	0,4284	0,4755	0,400	0,450	0,417	8,05E-11
24	0,632	222	7,18	2,77	0,52	0,4944	0,4755	0,5205	0,450	0,500	0,471	7,51E-11
26	0,685	203	6,46	2,49	0,46	0,5472	0,5205	0,5633	0,500	0,550	0,531	6,93E-11
28	0,738	181	5,63	2,17	0,40	0,6083	0,6039	0,6420	0,600	0,650	0,606	6,18E-11
30	0,791	164	4,99	1,92	0,36	0,6555	0,6420	0,6778	0,650	0,700	0,669	5,82E-11
32	0,843	145	4,27	1,64	0,31	0,7083	0,6778	0,7112	0,700	0,750	0,746	5,33E-11
34	0,896	130	3,70	1,43	0,27	0,7500	0,7421	0,7707	0,800	0,850	0,814	5,05E-11
36	0,949	119	3,28	1,26	0,24	0,7805	0,7707	0,7970	0,850	0,900	0,869	4,97E-11
38	1,001	106	2,79	1,07	0,20	0,8167	0,7970	0,8209	0,900	0,950	0,941	4,72E-11
40	1,054	98	2,49	0,96	0,18	0,8389	0,8247	0,8802	1,000	1,100	1,026	4,40E-11
42	1,107	89	2,15	0,83	0,15	0,8639	0,8247	0,8802	1,000	1,100	1,071	4,45E-11

440°C 24h (continuación)												
Distancia d (μm)	$d/(t^{0.5})$ (μm/min <sup>0.5</sup> )	Intensidad	% K <sub>2</sub> O	% K	C/Cb	erf Φ	erf Φ1	erf Φ2	Φ1	Φ2	Φ	D (cm <sup>2</sup> /s)
44	1,160	82	1,88	0,72	0,13	0,8833	0,8802	0,9103	1,100	1,200	1,110	4,54E-11
46	1,212	75	1,62	0,62	0,12	0,9028	0,8802	0,9103	1,100	1,200	1,175	4,43E-11
48	1,265	69	1,39	0,53	0,10	0,9194	0,9103	0,9340	1,200	1,300	1,239	4,35E-11
50	1,318	63	1,16	0,45	0,08	0,9361	0,9340	0,9523	1,300	1,400	1,312	4,21E-11
52	1,370	58	0,97	0,37	0,07	0,9500	0,9340	0,9523	1,300	1,400	1,387	4,06E-11
54	1,423	54	0,82	0,31	0,06	0,9611	0,9523	0,9661	1,400	1,500	1,464	3,94E-11
56	1,476	51	0,71	0,27	0,05	0,9694	0,9523	0,9661	1,400	1,500	1,524	3,91E-11
58	1,528	49	0,63	0,24	0,04	0,9750	0,9661	0,9763	1,500	1,600	1,587	3,86E-11
60	1,581	47	0,56	0,21	0,04	0,9806	0,9763	0,9838	1,600	1,700	1,657	3,80E-11
62	1,634	45	0,48	0,18	0,03	0,9861	0,9838	0,9891	1,700	1,800	1,744	3,66E-11
64	1,687	44	0,44	0,17	0,03	0,9889	0,9838	0,9891	1,700	1,800	1,796	3,67E-11
66	1,739	43	0,40	0,15	0,03	0,9917	0,9891	0,9928	1,800	1,900	1,869	3,61E-11
68	1,792	41	0,33	0,12	0,02	0,9972	0,9953	0,9981	2,000	2,200	2,137	2,93E-11
70	1,845	40	0,29	0,11	0,02	1,0000						

460°C 1h												
Distancia d (μm)	d/(t <sup>0,5</sup> ) (μm/min <sup>0,5</sup> )	Intensidad	% K <sub>2</sub> O	% K	C/Cb	erf Φ	erf Φ1	erf Φ2	Φ1	Φ2	Φ	D (cm <sup>2</sup> /s)
0	0,000	400	13,92	5,37	1,00	0,0000					0,000	
2	0,258	388	13,47	5,19	0,97	0,0333	0,0282	0,0564	0,025	0,050	0,030	3,18E-09
4	0,516	360	12,41	4,79	0,89	0,1111	0,0564	0,1125	0,050	0,100	0,099	1,14E-09
6	0,775	304	10,29	3,97	0,74	0,2667	0,2270	0,2763	0,200	0,250	0,240	4,33E-10
8	1,033	260	8,62	3,32	0,62	0,3889	0,3794	0,4284	0,350	0,400	0,360	3,44E-10
10	1,291	220	7,11	2,74	0,51	0,5000	0,4755	0,5205	0,450	0,500	0,477	3,05E-10
12	1,549	172	5,29	2,04	0,38	0,6333	0,6039	0,6420	0,600	0,650	0,639	2,45E-10
14	1,807	128	3,62	1,40	0,26	0,7555	0,7421	0,7707	0,800	0,850	0,824	2,01E-10
16	2,066	92	2,26	0,87	0,16	0,8555	0,8247	0,8802	1,000	1,100	1,056	1,60E-10
18	2,324	64	1,20	0,46	0,09	0,9333	0,9103	0,9340	1,200	1,300	1,297	1,34E-10
20	2,582	40	0,29	0,11	0,02	1,0000						



460°C 2h												
Distancia d (μm)	$d/(t^{0,5})$ (μm/min <sup>0,5</sup> )	Intensidad	% K <sub>2</sub> O	% K	C/Cb	erf Φ	erf Φ1	erf Φ2	Φ1	Φ2	Φ	D (cm <sup>2</sup> /s)
0	0,000	400	13,92	5,37	1,00	0,0000					0,000	
2	0,183	392	13,62	5,25	0,98	0,0222	0,0000	0,0282	0,000	0,025	0,020	3,58E-09
4	0,365	376	13,01	5,02	0,93	0,0666	0,0564	0,1125	0,050	0,100	0,059	1,59E-09
6	0,548	348	11,95	4,61	0,86	0,1444	0,1125	0,1680	0,100	0,150	0,129	7,54E-10
8	0,730	304	10,29	3,97	0,74	0,2667	0,2227	0,2763	0,200	0,250	0,241	3,83E-10
10	0,913	260	8,62	3,32	0,62	0,3889	0,3794	0,4284	0,350	0,400	0,360	2,68E-10
12	1,095	236	7,71	2,97	0,55	0,4555	0,4284	0,4755	0,400	0,450	0,429	2,72E-10
14	1,278	200	6,35	2,45	0,46	0,5555	0,5205	0,5633	0,500	0,550	0,541	2,33E-10
16	1,461	164	4,99	1,92	0,36	0,6555	0,6420	0,6778	0,650	0,700	0,669	1,99E-10
18	1,643	132	3,77	1,45	0,27	0,7444	0,7421	0,7707	0,800	0,850	0,804	1,74E-10
20	1,826	100	2,56	0,99	0,18	0,8333	0,8247	0,8802	1,000	1,100	1,016	1,35E-10
22	2,008	80	1,80	0,69	0,13	0,8889	0,8802	0,9103	1,100	1,200	1,129	1,32E-10
24	2,191	68	1,35	0,52	0,10	0,9222	0,9103	0,9340	1,200	1,300	1,250	1,28E-10
26	2,373	40	0,29	0,11	0,02	1,0000						

460°C 4h												
Distancia d (μm)	$d/(t^{0,5})$ (μm/min <sup>0,5</sup> )	Intensidad	% K <sub>2</sub> O	% K	C/Cb	erf Φ	erf Φ1	erf Φ2	Φ1	Φ2	Φ	D (cm <sup>2</sup> /s)
0	0,000	400	13,92	5,37	1,00	0,0000					0,000	
2	0,129	396	13,75	5,31	0,99	0,0123	0,0000	0,0282	0,000	0,025	0,011	5,82E-09
4	0,258	387	13,42	5,18	0,96	0,0370	0,0282	0,0564	0,025	0,050	0,033	2,58E-09
6	0,387	373	12,91	4,98	0,93	0,0741	0,0564	0,1125	0,050	0,100	0,066	1,45E-09
8	0,516	356	12,24	4,72	0,88	0,1234	0,1125	0,1680	0,100	0,150	0,110	9,21E-10
10	0,645	338	11,57	4,46	0,83	0,1728	0,1125	0,1680	0,100	0,150	0,154	7,29E-10
12	0,775	320	10,89	4,20	0,78	0,2222	0,1680	0,2227	0,150	0,200	0,200	6,28E-10
14	0,904	302	10,22	3,94	0,73	0,2716	0,2227	0,2763	0,200	0,250	0,246	5,64E-10
16	1,033	284	9,55	3,68	0,69	0,3210	0,2763	0,3286	0,250	0,300	0,293	5,19E-10
18	1,162	253	8,37	3,23	0,60	0,4074	0,3794	0,4284	0,350	0,400	0,379	3,93E-10
20	1,291	231	7,53	2,90	0,54	0,4691	0,4284	0,4755	0,400	0,450	0,443	3,53E-10
22	1,420	196	6,18	2,38	0,44	0,5679	0,5633	0,6039	0,550	0,600	0,556	2,72E-10
24	1,549	151	4,50	1,73	0,32	0,6913	0,6778	0,7112	0,700	0,750	0,720	1,93E-10
26	1,678	124	3,49	1,34	0,25	0,7654	0,7421	0,7707	0,800	0,850	0,841	1,66E-10
28	1,807	102	2,65	1,02	0,19	0,8272	0,8247	0,8802	1,000	1,100	1,004	1,35E-10
30	1,936	80	1,80	0,69	0,13	0,8889	0,8802	0,9103	1,100	1,200	1,129	1,23E-10
32	2,066	62	1,13	0,43	0,08	0,9383	0,9340	0,9523	1,300	1,400	1,323	1,02E-10
34	2,195	53	0,79	0,30	0,06	0,9630	0,9523	0,9661	1,400	1,500	1,477	9,20E-11
36	2,324	49	0,63	0,24	0,04	0,9753	0,9661	0,9763	1,500	1,600	1,590	8,90E-11
38	2,453	44	0,46	0,17	0,03	0,9876	0,9838	0,9891	1,700	1,800	1,773	7,98E-11
40	2,582	40	0,29	0,11	0,02	1,0000						

460°C 6h												
Distancia d (μm)	$d/(t^{0,5})$ (μm/min <sup>0,5</sup> )	Intensidad	% K <sub>2</sub> O	% K	C/Cb	erf Φ	erf Φ1	erf Φ2	Φ1	Φ2	Φ	D (cm <sup>2</sup> /s)
0	0,000	400	13,92	5,37	1,00	0,0000					0,000	
2	0,105	398	13,83	5,33	0,99	0,0069	0,0000	0,0282	0,000	0,025	0,006	1,23E-08
4	0,211	393	13,64	5,26	0,98	0,0208	0,0000	0,0282	0,000	0,025	0,018	5,44E-09
6	0,316	381	13,21	5,10	0,95	0,0521	0,0282	0,0564	0,025	0,050	0,046	1,96E-09
8	0,422	369	12,74	4,91	0,91	0,0868	0,0564	0,1125	0,050	0,100	0,077	1,25E-09
10	0,527	353	12,12	4,68	0,87	0,1319	0,1125	0,1680	0,100	0,150	0,118	8,38E-10
12	0,632	336	11,51	4,44	0,83	0,1771	0,1680	0,2227	0,150	0,200	0,158	6,65E-10
14	0,738	323	10,99	4,24	0,79	0,2153	0,2227	0,2763	0,200	0,250	0,193	6,09E-10
16	0,843	308	10,42	4,02	0,75	0,2569	0,2227	0,2763	0,200	0,250	0,232	5,51E-10
18	0,949	291	9,80	3,78	0,70	0,3021	0,2763	0,3286	0,250	0,300	0,275	4,97E-10
20	1,054	273	9,09	3,51	0,65	0,3542	0,3286	0,3794	0,300	0,350	0,325	4,38E-10
22	1,160	253	8,34	3,21	0,60	0,4097	0,3794	0,4284	0,350	0,400	0,381	3,86E-10
24	1,265	228	7,39	2,85	0,53	0,4792	0,4755	0,5205	0,450	0,500	0,454	3,23E-10
26	1,370	203	6,44	2,48	0,46	0,5486	0,5205	0,5633	0,500	0,550	0,533	2,76E-10
28	1,476	189	5,92	2,28	0,43	0,5868	0,5633	0,6039	0,550	0,600	0,579	2,71E-10
30	1,581	170	5,21	2,01	0,37	0,6389	0,6039	0,6420	0,600	0,650	0,646	2,50E-10
32	1,687	148	4,36	1,68	0,31	0,7014	0,6778	0,7112	0,700	0,750	0,735	2,19E-10
34	1,792	125	3,51	1,35	0,25	0,7639	0,7421	0,7707	0,800	0,850	0,838	1,90E-10
36	1,897	100	2,56	0,99	0,18	0,8333	0,8242	0,8802	1,000	1,100	1,016	1,45E-10
38	2,003	69	1,38	0,53	0,10	0,9201	0,9103	0,9340	1,200	1,300	1,241	1,08E-10
40	2,108	55	0,86	0,33	0,06	0,9583	0,9523	0,9661	1,400	1,500	1,444	8,89E-11

460°C 6h (continuación)												
Distancia d (μm)	d/(t <sup>0,5</sup> ) (μm/min <sup>0,5</sup> )	Intensidad	% K <sub>2</sub> O	% K	C/Cb	erf Φ	erf Φ1	erf Φ2	Φ1	Φ2	Φ	D (cm <sup>2</sup> /s)
42	2,214	46	0,53	0,20	0,04	0,9826	0,9763	0,9838	1,600	1,700	1,684	7,20E-11
44	2,319	44	0,43	0,16	0,03	0,9896	0,9891	0,9928	1,800	1,900	1,813	6,82E-11
46	2,424	40	0,29	0,11	0,02	1,0000						

460°C 8h												
Distancia d (μm)	d/(t <sup>0,5</sup> ) (μm/min <sup>0,5</sup> )	Intensidad	% K <sub>2</sub> O	% K	C/Cb	erf Φ	erf Φ1	erf Φ2	Φ1	Φ2	Φ	D (cm <sup>2</sup> /s)
0	0,000	400	13,92	5,37	1,00	0,0000					0,000	
2	0,091	398	13,85	5,34	0,99	0,0054	0,0000	0,0282	0,000	0,025	0,005	1,54E-08
4	0,183	395	13,73	5,29	0,99	0,0143	0,0000	0,0282	0,000	0,025	0,013	8,62E-09
6	0,274	387	13,43	5,18	0,96	0,0358	0,0282	0,0564	0,025	0,050	0,032	3,10E-09
8	0,365	379	13,14	5,07	0,94	0,0573	0,0564	0,1125	0,050	0,100	0,051	2,15E-09
10	0,456	364	12,55	4,84	0,90	0,1003	0,0564	0,1125	0,050	0,100	0,089	1,09E-09
12	0,548	348	11,97	4,62	0,86	0,1434	0,1125	0,1680	0,100	0,150	0,128	7,65E-10
14	0,639	334	11,43	4,41	0,82	0,1828	0,1680	0,2227	0,150	0,200	0,164	6,36E-10
16	0,730	321	10,94	4,22	0,79	0,2186	0,1680	0,2227	0,150	0,200	0,196	5,77E-10
18	0,822	303	10,26	3,96	0,74	0,2688	0,2227	0,2763	0,200	0,250	0,243	4,76E-10
20	0,913	290	9,77	3,77	0,70	0,3046	0,2763	0,3286	0,250	0,300	0,277	4,52E-10
22	1,004	276	9,23	3,56	0,66	0,3441	0,3286	0,3794	0,300	0,350	0,315	4,23E-10
24	1,095	257	8,50	3,28	0,61	0,3978	0,3794	0,4286	0,350	0,400	0,369	3,68E-10
26	1,187	235	7,67	2,96	0,55	0,4588	0,4286	0,4755	0,400	0,450	0,432	3,14E-10

460°C 8h (continuación)												
Distancia d (μm)	$d/(t^{0.5})$ (μm/min <sup>0.5</sup> )	Intensidad	% K <sub>2</sub> O	% K	C/Cb	erf Φ	erf Φ1	erf Φ2	Φ1	Φ2	Φ	D (cm <sup>2</sup> /s)
28	1,278	223	7,23	2,79	0,52	0,4910	0,4755	0,5205	0,450	0,500	0,467	3,12E-10
30	1,369	200	6,35	2,45	0,46	0,5555	0,5205	0,5633	0,500	0,550	0,541	2,67E-10
32	1,461	178	5,52	2,13	0,40	0,6165	0,6039	0,6420	0,600	0,650	0,617	2,34E-10
34	1,552	148	4,39	1,69	0,32	0,6989	0,7112	0,7421	0,750	0,800	0,730	1,88E-10
36	1,643	126	3,56	1,37	0,26	0,7598	0,7421	0,7707	0,800	0,850	0,831	1,63E-10
38	1,734	110	2,93	1,13	0,21	0,8064	0,7970	0,8209	0,900	0,950	0,920	1,48E-10
40	1,826	90	2,20	0,85	0,16	0,8602	0,8247	0,8802	1,000	1,100	1,064	1,23E-10
42	1,917	72	1,51	0,58	0,11	0,9104	0,9103	0,9340	1,200	1,300	1,200	1,06E-10
44	2,008	65	1,22	0,47	0,09	0,9319	0,9103	0,9340	1,200	1,300	1,291	1,01E-10
46	2,100	61	1,07	0,41	0,08	0,9426	0,9340	0,9523	1,300	1,400	1,347	1,01E-10
48	2,191	54	0,83	0,32	0,06	0,9606	0,9523	0,9661	1,400	1,500	1,460	9,38E-11
50	2,282	45	0,49	0,19	0,03	0,9857	0,9838	0,9891	1,700	1,800	1,735	7,21E-11
52	2,373	40	0,29	0,11	0,02	1,0000						

460°C 16h												
Distancia d (μm)	$d/(t^{0,5})$ (μm/min <sup>0,5</sup> )	Intensidad	% K <sub>2</sub> O	% K	C/Cb	erf Φ	erf Φ1	erf Φ2	Φ1	Φ2	Φ	D (cm <sup>2</sup> /s)
0	0,000	400	13,92	5,37	1,00	0,0000					0,000	
2	0,065	399	13,89	5,36	1,00	0,0026	0,0000	0,0282	0,000	0,025	0,002	3,31E-08
4	0,129	397	13,80	5,32	0,99	0,0087	0,0000	0,0282	0,000	0,025	0,008	1,18E-08
6	0,194	394	13,68	5,28	0,98	0,0173	0,0000	0,0282	0,000	0,025	0,015	6,61E-09
8	0,258	386	13,40	5,17	0,96	0,0382	0,0282	0,0564	0,025	0,050	0,034	2,43E-09
10	0,323	378	13,09	5,05	0,94	0,0607	0,0564	0,1125	0,050	0,100	0,054	1,50E-09
12	0,387	369	12,74	4,91	0,91	0,0868	0,0564	0,1125	0,050	0,100	0,077	1,05E-09
14	0,452	353	12,15	4,69	0,87	0,1302	0,1125	0,1685	0,100	0,150	0,116	6,34E-10
16	0,516	344	11,79	4,55	0,85	0,1562	0,1125	0,1685	0,100	0,150	0,139	5,75E-10
18	0,581	331	11,32	4,37	0,81	0,1910	0,1680	0,2227	0,150	0,200	0,171	4,81E-10
20	0,645	322	10,96	4,23	0,79	0,2170	0,1680	0,2227	0,150	0,200	0,195	4,58E-10
22	0,710	309	10,49	4,05	0,75	0,2517	0,2227	0,2763	0,200	0,250	0,227	4,07E-10
24	0,775	300	10,13	3,91	0,73	0,2778	0,2763	0,3286	0,250	0,300	0,251	3,96E-10
26	0,839	284	9,54	3,68	0,69	0,3212	0,2763	0,3286	0,250	0,300	0,293	3,42E-10
28	0,904	272	9,07	3,50	0,65	0,3559	0,3286	0,3794	0,300	0,350	0,327	3,19E-10
30	0,968	256	8,48	3,27	0,61	0,3993	0,3794	0,4284	0,350	0,400	0,370	2,85E-10
32	1,033	241	7,89	3,04	0,57	0,4427	0,4284	0,4755	0,400	0,450	0,415	2,58E-10
34	1,097	225	7,29	2,81	0,52	0,4861	0,4755	0,5205	0,450	0,500	0,462	2,35E-10
36	1,162	209	6,70	2,58	0,48	0,5295	0,5205	0,5633	0,500	0,550	0,511	2,16E-10
38	1,226	197	6,23	2,40	0,45	0,5642	0,5633	0,6039	0,550	0,600	0,551	2,06E-10
40	1,291	181	5,64	2,17	0,40	0,6076	0,6039	0,6420	0,600	0,650	0,605	1,90E-10
42	1,356	150	4,46	1,72	0,32	0,6944	0,6778	0,7112	0,700	0,750	0,725	1,46E-10

460°C 16h (continuación)												
Distancia d (μm)	d/(t <sup>0.5</sup> ) (μm/min <sup>0.5</sup> )	Intensidad	% K <sub>2</sub> O	% K	C/Cb	erf Φ	erf Φ1	erf Φ2	Φ1	Φ2	Φ	D (cm <sup>2</sup> /s)
44	1,420	138	3,98	1,53	0,29	0,7292	0,7112	0,7421	0,750	0,800	0,779	1,38E-10
46	1,485	119	3,27	1,26	0,23	0,7812	0,7970	0,8209	0,900	0,950	0,867	1,22E-10
48	1,549	103	2,68	1,03	0,19	0,8246	0,8209	0,8247	0,950	1,000	0,999	1,00E-10
50	1,614	97	2,44	0,94	0,18	0,8420	0,8247	0,8802	1,000	1,100	1,031	1,02E-10
52	1,678	69	1,38	0,53	0,10	0,9201	0,9103	0,9340	1,200	1,300	1,241	7,61E-11
54	1,743	59	1,00	0,38	0,07	0,9479	0,9340	0,9523	1,300	1,400	1,376	6,68E-11
56	1,807	54	0,83	0,32	0,06	0,9601	0,9523	0,9661	1,400	1,500	1,456	6,42E-11
58	1,872	51	0,72	0,27	0,05	0,9687	0,9661	0,9763	1,500	1,600	1,526	6,27E-11
60	1,936	48	0,57	0,22	0,04	0,9792	0,9763	0,9838	1,600	1,700	1,638	5,82E-11
62	2,001	46	0,50	0,19	0,04	0,9844	0,9838	0,9891	1,700	1,800	1,711	5,70E-11
64	2,066	44	0,43	0,16	0,03	0,9896	0,9891	0,9928	1,800	1,900	1,813	5,41E-11
66	2,130	43	0,41	0,16	0,03	0,9913	0,9891	0,9928	1,800	1,900	1,860	5,47E-11
68	2,195	42	0,36	0,14	0,03	0,9948	0,9928	0,9953	1,900	2,000	1,979	5,12E-11
70	2,259	41	0,34	0,13	0,02	0,9965	0,9953	0,9981	2,000	2,200	2,087	4,88E-11
72	2,324	40	0,29	0,11	0,02	1,0000						

440°C 24h												
Distancia d (μm)	d/(t <sup>0,5</sup> ) (μm/min <sup>0,5</sup> )	Intensidad	% K <sub>2</sub> O	% K	C/Cb	erf Φ	erf Φ1	erf Φ2	Φ1	Φ2	Φ	D (cm <sup>2</sup> /s)
0	0,000	400	13,92	5,37	1,00	0,0000					0,000	
2	0,053	399,5	13,90	5,36	1,00	0,0014	0,0000	0,0282	0,000	0,025	0,001	7,86E-08
4	0,105	398	13,85	5,34	0,99	0,0055	0,0000	0,0282	0,000	0,025	0,005	1,92E-08
6	0,158	396	13,77	5,31	0,99	0,0111	0,0000	0,0282	0,000	0,025	0,010	1,08E-08
8	0,211	393	13,66	5,27	0,98	0,0194	0,0000	0,0282	0,000	0,025	0,017	6,24E-09
10	0,264	390	13,54	5,22	0,97	0,0278	0,0000	0,0282	0,000	0,025	0,025	4,78E-09
12	0,316	384	13,32	5,14	0,96	0,0444	0,0282	0,0564	0,025	0,050	0,039	2,69E-09
14	0,369	378	13,09	5,05	0,94	0,0611	0,0564	0,1125	0,050	0,100	0,054	1,93E-09
16	0,422	373	12,90	4,98	0,93	0,0750	0,0564	0,1125	0,050	0,100	0,067	1,67E-09
18	0,474	367	12,67	4,89	0,91	0,0916	0,0564	0,1125	0,050	0,100	0,081	1,41E-09
20	0,527	360	12,41	4,79	0,89	0,1111	0,0564	0,1125	0,050	0,100	0,099	1,19E-09
22	0,580	350	12,03	4,64	0,86	0,1389	0,1125	0,1680	0,100	0,150	0,124	9,14E-10
24	0,632	333	11,38	4,39	0,82	0,1861	0,1680	0,2227	0,150	0,200	0,167	6,01E-10
26	0,685	316	10,74	4,14	0,77	0,2333	0,2227	0,2763	0,200	0,250	0,210	4,44E-10
28	0,738	295	9,95	3,84	0,71	0,2917	0,2763	0,3286	0,250	0,300	0,265	3,24E-10
30	0,791	275	9,19	3,54	0,66	0,3472	0,3286	0,3794	0,300	0,350	0,318	2,57E-10
32	0,843	254	8,39	3,24	0,60	0,4055	0,3794	0,4284	0,350	0,400	0,377	2,09E-10
34	0,896	233	7,60	2,93	0,55	0,4639	0,4284	0,4755	0,400	0,450	0,438	1,75E-10
36	0,949	215	6,92	2,67	0,50	0,5139	0,4755	0,5205	0,450	0,500	0,493	1,55E-10
38	1,001	199	6,31	2,43	0,45	0,5583	0,5205	0,5633	0,500	0,550	0,544	1,41E-10
40	1,054	183	5,70	2,20	0,41	0,6028	0,5633	0,6039	0,550	0,600	0,599	1,29E-10
42	1,107	168	5,14	1,98	0,37	0,6444	0,6420	0,6778	0,650	0,700	0,653	1,20E-10



440°C 24h (continuación)												
Distancia d (μm)	$d/(t^{0.5})$ (μm/min <sup>0.5</sup> )	Intensidad	% K <sub>2</sub> O	% K	C/Cb	erf Φ	erf Φ1	erf Φ2	Φ1	Φ2	Φ	D (cm <sup>2</sup> /s)
44	1,160	150	4,46	1,72	0,32	0,6944	0,6778	0,7112	0,700	0,750	0,725	1,07E-10
46	1,212	138	4,00	1,54	0,29	0,7278	0,7112	0,7421	0,750	0,800	0,777	1,01E-10
48	1,265	124	3,47	1,34	0,25	0,7667	0,7421	0,7707	0,800	0,850	0,843	9,38E-11
50	1,318	110	2,94	1,13	0,21	0,8055	0,7970	0,8209	0,900	1,000	0,936	8,26E-11
52	1,370	97	2,45	0,94	0,18	0,8417	0,8247	0,8802	1,000	1,100	1,031	7,37E-11
54	1,423	88	2,11	0,81	0,15	0,8667	0,8247	0,8802	1,000	1,100	1,076	7,29E-11
56	1,476	81	1,84	0,71	0,13	0,8861	0,8802	0,9103	1,100	1,200	1,120	7,24E-11
58	1,528	75	1,62	0,62	0,12	0,9028	0,8802	0,9103	1,100	1,200	1,175	7,05E-11
60	1,581	70	1,43	0,55	0,10	0,9167	0,9103	0,9340	1,200	1,300	1,227	6,92E-11
62	1,634	65	1,24	0,48	0,09	0,9306	0,9103	0,9340	1,200	1,300	1,285	6,73E-11
64	1,687	61	1,09	0,42	0,08	0,9417	0,9340	0,9523	1,300	1,400	1,342	6,58E-11
66	1,739	56	0,90	0,34	0,06	0,9556	0,9523	0,9661	1,400	1,500	1,424	6,22E-11
68	1,792	51	0,71	0,27	0,05	0,9694	0,9661	0,9763	1,500	1,600	1,533	5,70E-11
70	1,845	49	0,63	0,24	0,04	0,9750	0,9661	0,9763	1,500	1,600	1,587	5,63E-11
72	1,897	47	0,56	0,21	0,04	0,9806	0,9763	0,9838	1,600	1,700	1,657	5,47E-11
74	1,950	46	0,52	0,20	0,04	0,9833	0,9763	0,9838	1,600	1,700	1,694	5,52E-11
76	2,003	45	0,48	0,18	0,03	0,9861	0,9838	0,9891	1,700	1,800	1,744	5,50E-11
78	2,055	44	0,44	0,17	0,03	0,9889	0,9838	0,9891	1,700	1,800	1,796	5,46E-11
80	2,108	43	0,40	0,15	0,03	0,9917	0,9891	0,9928	1,800	1,900	1,869	5,30E-11
82	2,161	42	0,37	0,14	0,03	0,9944	0,9928	0,9953	1,900	2,000	1,966	5,04E-11
84	2,214	41	0,33	0,12	0,02	0,9972	0,9953	0,9981	2,000	2,200	2,137	4,47E-11
86	2,266	40	0,29	0,11	0,02	1,0000						

480°C 1h												
Distancia d (μm)	$d/(t^{0,5})$ (μm/min <sup>0,5</sup> )	Intensidad	% K <sub>2</sub> O	% K	C/Cb	erf Φ	erf Φ1	erf Φ2	Φ1	Φ2	Φ	D (cm <sup>2</sup> /s)
0	0,000	400	13,92	5,37	1,00	0,0000					0,000	
2	0,258	394	13,69	5,28	0,98	0,0166	0,0000	0,0282	0,000	0,025	0,015	1,28E-08
4	0,516	380	13,16	5,08	0,95	0,0555	0,0000	0,0564	0,025	0,050	0,050	4,51E-09
6	0,775	366	12,63	4,87	0,91	0,0944	0,0564	0,1125	0,050	0,100	0,084	3,55E-09
8	1,033	345	11,84	4,57	0,85	0,1528	0,1125	0,1680	0,100	0,150	0,136	2,39E-09
10	1,291	325	11,08	4,27	0,80	0,2083	0,1680	0,2227	0,150	0,200	0,187	1,99E-09
12	1,549	296	9,98	3,85	0,72	0,2889	0,2763	0,3286	0,250	0,300	0,262	1,46E-09
14	1,807	272	9,07	3,50	0,65	0,3555	0,3286	0,3794	0,300	0,350	0,327	1,28E-09
16	2,066	240	7,86	3,03	0,56	0,4444	0,4284	0,4755	0,400	0,450	0,417	1,02E-09
18	2,324	212	6,80	2,62	0,49	0,5222	0,5205	0,5633	0,500	0,550	0,502	8,93E-10
20	2,582	168	5,14	1,98	0,37	0,6444	0,6420	0,6778	0,650	0,700	0,653	6,51E-10
22	2,840	110	2,94	1,13	0,21	0,8055	0,7970	0,8209	0,900	0,950	0,918	3,99E-10
24	3,098	72	1,50	0,58	0,11	0,9111	0,9103	0,9340	1,200	1,300	1,203	2,76E-10
26	3,357	55	0,86	0,33	0,06	0,9583	0,9523	0,9661	1,400	1,500	1,444	2,25E-10
28	3,615	45	0,48	0,18	0,03	0,9861	0,9838	0,9891	1,700	1,800	1,744	1,79E-10
30	3,873	40	0,29	0,11	0,02	1,0000						

480°C 2h												
Distancia d (μm)	$d/(t^{0,5})$ (μm/min <sup>0,5</sup> )	Intensidad	% K <sub>2</sub> O	% K	C/Cb	erf Φ	erf Φ1	erf Φ2	Φ1	Φ2	Φ	D (cm <sup>2</sup> /s)
0	0,000	400	13,92	5,37	1,00	0,0000					0,000	
2	0,183	398	13,85	5,34	0,99	0,0055	0,0000	0,0282	0,000	0,025	0,005	5,77E-08
4	0,365	388	13,48	5,20	0,97	0,0325	0,0000	0,0282	0,000	0,025	0,029	6,69E-09
6	0,548	379	13,11	5,06	0,94	0,0596	0,0564	0,1125	0,050	0,100	0,053	4,47E-09
8	0,730	365	12,59	4,86	0,90	0,0975	0,0564	0,1125	0,050	0,100	0,087	2,96E-09
10	0,913	351	12,07	4,66	0,87	0,1355	0,1125	0,1680	0,100	0,150	0,121	2,38E-09
12	1,095	327	11,15	4,30	0,80	0,2032	0,1680	0,2227	0,150	0,200	0,182	1,51E-09
14	1,278	302	10,23	3,94	0,73	0,2710	0,2227	0,2763	0,200	0,250	0,245	1,13E-09
16	1,461	273	9,12	3,52	0,65	0,3523	0,3286	0,3794	0,300	0,350	0,323	8,50E-10
18	1,643	234	7,64	2,95	0,55	0,4607	0,4284	0,4755	0,400	0,450	0,434	5,97E-10
20	1,826	205	6,53	2,52	0,47	0,5420	0,5205	0,5633	0,500	0,550	0,525	5,04E-10
22	2,008	156	4,69	1,81	0,34	0,6775	0,6420	0,6778	0,650	0,700	0,700	3,43E-10
24	2,191	127	3,58	1,38	0,26	0,7588	0,7421	0,7707	0,800	0,850	0,829	2,91E-10
26	2,373	93	2,28	0,88	0,16	0,8537	0,8247	0,8802	1,000	1,100	1,052	2,12E-10
28	2,556	63	1,18	0,45	0,08	0,9350	0,9340	0,9523	1,300	1,400	1,305	1,60E-10
30	2,739	54	0,81	0,31	0,06	0,9621	0,9523	0,9661	1,400	1,500	1,471	1,44E-10
32	2,921	44	0,44	0,17	0,03	0,9892	0,9891	0,9928	1,800	1,900	1,801	1,10E-10
34	3,104	42	0,36	0,14	0,03	0,9946	0,9928	0,9953	1,900	2,000	1,971	1,03E-10
36	3,286	40	0,29	0,11	0,02	1,0000						

480°C 4h												
Distancia d (μm)	$d/(t^{0,5})$ (μm/min <sup>0,5</sup> )	Intensidad	% K <sub>2</sub> O	% K	C/Cb	erf Φ	erf Φ1	erf Φ2	Φ1	Φ2	Φ	D (cm <sup>2</sup> /s)
0	0,000	400	13,92	5,37	1,00	0,0000					0,000	
2	0,129	398	13,86	5,34	1,00	0,0048	0,0000	0,0282	0,000	0,025	0,004	3,84E-08
4	0,258	396	13,77	5,31	0,99	0,0111	0,0000	0,0282	0,000	0,025	0,010	2,87E-08
6	0,387	391	13,57	5,23	0,97	0,0259	0,0000	0,0282	0,000	0,025	0,023	1,18E-08
8	0,516	384	13,32	5,14	0,96	0,0444	0,0282	0,0564	0,025	0,050	0,039	7,16E-09
10	0,645	371	12,81	4,94	0,92	0,0815	0,0564	0,1125	0,050	0,100	0,072	3,32E-09
12	0,775	351	12,05	4,65	0,87	0,1370	0,1125	0,1680	0,100	0,150	0,122	1,68E-09
14	0,904	332	11,35	4,38	0,81	0,1889	0,1680	0,2227	0,150	0,200	0,169	1,19E-09
16	1,033	315	10,69	4,12	0,77	0,2370	0,2227	0,2763	0,200	0,250	0,213	9,76E-10
18	1,162	297	10,03	3,87	0,72	0,2852	0,2763	0,3286	0,250	0,300	0,258	8,42E-10
20	1,291	284	9,53	3,68	0,68	0,3222	0,2763	0,3286	0,250	0,300	0,294	8,04E-10
22	1,420	271	9,02	3,48	0,65	0,3592	0,3286	0,3794	0,300	0,350	0,330	7,71E-10
24	1,549	256	8,47	3,27	0,61	0,4000	0,3791	0,4284	0,350	0,400	0,371	7,26E-10
26	1,678	217	7,00	2,70	0,50	0,5074	0,4755	0,5205	0,450	0,500	0,485	4,98E-10
28	1,807	197	6,25	2,41	0,45	0,5630	0,5205	0,5633	0,500	0,550	0,550	4,51E-10
30	1,936	173	5,34	2,06	0,38	0,6296	0,6039	0,6420	0,600	0,650	0,634	3,89E-10
32	2,066	159	4,78	1,84	0,34	0,6704	0,6420	0,6778	0,650	0,700	0,690	3,74E-10
34	2,195	147	4,33	1,67	0,31	0,7037	0,6778	0,7112	0,700	0,750	0,739	3,68E-10
36	2,324	125	3,52	1,36	0,25	0,7630	0,7421	0,7707	0,800	0,850	0,836	3,22E-10
38	2,453	103	2,66	1,03	0,19	0,8259	0,8247	0,8802	1,000	1,100	1,002	2,50E-10
40	2,582	77	1,70	0,66	0,12	0,8963	0,8802	0,9103	1,100	1,200	1,153	2,09E-10
42	2,711	64	1,20	0,46	0,09	0,9333	0,9103	0,9340	1,200	1,300	1,297	1,82E-10

480°C 4h (continuación)												
Distancia d (μm)	d/(t <sup>0.5</sup> ) (μm/min <sup>0.5</sup> )	Intensidad	% K <sub>2</sub> O	% K	C/Cb	erf Φ	erf Φ1	erf Φ2	Φ1	Φ2	Φ	D (cm <sup>2</sup> /s)
44	2,840	53	0,79	0,30	0,06	0,9630	0,9523	0,9661	1,400	1,500	1,477	1,54E-10
46	2,969	47	0,54	0,21	0,04	0,9815	0,9763	0,9838	1,600	1,700	1,669	1,32E-10
48	3,098	44	0,44	0,17	0,03	0,9889	0,9838	0,9891	1,700	1,800	1,796	1,24E-10
50	3,227	43	0,39	0,15	0,03	0,9926	0,9891	0,9928	1,800	1,900	1,894	1,21E-10
52	3,357	40	0,29	0,11	0,02	1,0000						

480°C 6h												
Distancia d (μm)	d/(t <sup>0.5</sup> ) (μm/min <sup>0.5</sup> )	Intensidad	% K <sub>2</sub> O	% K	C/Cb	erf Φ	erf Φ1	erf Φ2	Φ1	Φ2	Φ	D (cm <sup>2</sup> /s)
0	0,000	400	13,92	5,37	1,00	0,0000					0,000	
2	0,105	399	13,87	5,35	1,00	0,0037	0,0000	0,0282	0,000	0,025	0,003	4,34E-08
4	0,211	396	13,77	5,31	0,99	0,0111	0,0000	0,0282	0,000	0,025	0,010	1,92E-08
6	0,316	391	13,57	5,23	0,97	0,0259	0,0000	0,0282	0,000	0,025	0,023	7,90E-09
8	0,422	384	13,32	5,14	0,96	0,0444	0,0282	0,0564	0,025	0,050	0,039	4,78E-09
10	0,527	375	12,96	5,00	0,93	0,0704	0,0564	0,1125	0,050	0,100	0,062	2,97E-09
12	0,632	367	12,66	4,88	0,91	0,0926	0,0564	0,1125	0,050	0,100	0,082	2,46E-09
14	0,738	357	12,31	4,75	0,88	0,1185	0,1125	0,0168	0,100	0,150	0,097	2,42E-09
16	0,843	349	12,00	4,63	0,86	0,1407	0,1125	0,1680	0,100	0,150	0,125	1,88E-09
18	0,949	343	11,75	4,53	0,84	0,1592	0,1125	0,1680	0,100	0,150	0,142	1,86E-09
20	1,054	333	11,40	4,40	0,82	0,1852	0,1680	0,2227	0,150	0,200	0,166	1,69E-09
22	1,160	323	10,99	4,24	0,79	0,2148	0,1680	0,2227	0,150	0,200	0,193	1,51E-09

480°C 6h (continuación)												
Distancia d (μm)	$d/(t^{0,5})$ (μm/min <sup>0,5</sup> )	Intensidad	% K <sub>2</sub> O	% K	C/Cb	erf Φ	erf Φ1	erf Φ2	Φ1	Φ2	Φ	D (cm <sup>2</sup> /s)
24	1,265	313	10,64	4,10	0,76	0,2407	0,2227	0,2763	0,200	0,250	0,217	1,42E-09
26	1,370	304	10,29	3,97	0,74	0,2667	0,2227	0,2763	0,200	0,250	0,241	1,35E-09
28	1,476	292	9,83	3,79	0,71	0,3000	0,2227	0,3286	0,250	0,300	0,286	1,11E-09
30	1,581	283	9,48	3,66	0,68	0,3259	0,2227	0,3286	0,250	0,300	0,299	1,17E-09
32	1,687	267	8,87	3,42	0,64	0,3704	0,3286	0,3794	0,300	0,350	0,341	1,02E-09
34	1,792	256	8,47	3,27	0,61	0,4000	0,3794	0,4284	0,350	0,400	0,371	9,72E-10
36	1,897	245	8,06	3,11	0,58	0,4296	0,4284	0,4755	0,400	0,450	0,401	9,31E-10
38	2,003	231	7,51	2,90	0,54	0,4704	0,4284	0,4755	0,400	0,450	0,445	8,46E-10
40	2,108	217	7,00	2,70	0,50	0,5074	0,4755	0,5205	0,450	0,500	0,485	7,86E-10
42	2,214	205	6,55	2,53	0,47	0,5407	0,5205	0,5633	0,500	0,550	0,524	7,45E-10
44	2,319	185	5,79	2,23	0,42	0,5963	0,5633	0,6039	0,550	0,600	0,591	6,42E-10
46	2,424	165	5,04	1,94	0,36	0,6518	0,6420	0,6778	0,650	0,700	0,664	5,56E-10
48	2,530	147	4,33	1,67	0,31	0,7037	0,6778	0,7112	0,700	0,750	0,739	4,89E-10
50	2,635	129	3,67	1,42	0,26	0,7518	0,7421	0,7707	0,800	0,850	0,817	4,33E-10
52	2,741	117	3,22	1,24	0,23	0,7852	0,7707	0,7970	0,850	0,900	0,878	4,06E-10
54	2,846	104	2,71	1,05	0,19	0,8222	0,8209	0,8247	0,950	1,000	0,967	3,61E-10
56	2,951	87	2,06	0,79	0,15	0,8704	0,8247	0,8802	1,000	1,100	1,082	3,10E-10
58	3,057	77	1,70	0,66	0,12	0,8963	0,8802	0,9103	1,100	1,200	1,153	2,93E-10
60	3,162	68	1,35	0,52	0,10	0,9222	0,9340	0,9523	1,300	1,400	1,236	2,73E-10
62	3,268	60	1,05	0,40	0,07	0,9444	0,9340	0,9523	1,300	1,400	1,357	2,42E-10
64	3,373	53	0,79	0,30	0,06	0,9630	0,9523	0,9661	1,400	1,500	1,477	2,17E-10
66	3,479	47	0,54	0,21	0,04	0,9815	0,9763	0,9838	1,600	1,700	1,669	1,81E-10

480°C 6h (continuación)												
Distancia d (μm)	d/(t <sup>0.5</sup> ) (μm/min <sup>0.5</sup> )	Intensidad	% K <sub>2</sub> O	% K	C/Cb	erf Φ	erf Φ1	erf Φ2	Φ1	Φ2	Φ	D (cm <sup>2</sup> /s)
68	3,584	44	0,44	0,17	0,03	0,9889	0,9838	0,9891	1,700	1,800	1,796	1,66E-10
70	3,689	40	0,29	0,11	0,02	1,0000						

480°C 8h												
Distancia d (μm)	d/(t <sup>0.5</sup> ) (μm/min <sup>0.5</sup> )	Intensidad	% K <sub>2</sub> O	% K	C/Cb	erf Φ	erf Φ1	erf Φ2	Φ1	Φ2	Φ	D (cm <sup>2</sup> /s)
0	0,000	400	13,92	5,37	1,00	0,0000					0,000	
2	0,091	399	13,88	5,36	1,00	0,0028	0,0000	0,0282	0,000	0,025	0,002	5,81E-08
4	0,183	397	13,81	5,33	0,99	0,0083	0,0000	0,0282	0,000	0,025	0,007	2,56E-08
6	0,274	395	13,73	5,30	0,99	0,0139	0,0000	0,0282	0,000	0,025	0,012	2,07E-08
8	0,365	392	13,62	5,25	0,98	0,0222	0,0000	0,0282	0,000	0,025	0,020	1,43E-08
10	0,456	384	13,32	5,14	0,96	0,0444	0,0282	0,0564	0,025	0,050	0,039	5,60E-09
12	0,548	378	13,09	5,05	0,94	0,0611	0,0564	0,1125	0,050	0,100	0,054	4,26E-09
14	0,639	363	12,52	4,83	0,90	0,1028	0,0564	0,1125	0,050	0,100	0,091	2,04E-09
16	0,730	352	12,10	4,67	0,87	0,1333	0,1125	0,1680	0,100	0,150	0,119	1,58E-09
18	0,822	338	11,57	4,46	0,83	0,1722	0,1680	0,2227	0,150	0,200	0,154	1,19E-09
20	0,913	328	11,20	4,32	0,80	0,2000	0,1680	0,2227	0,150	0,200	0,179	1,08E-09
28	1,004	316	10,74	4,14	0,77	0,2333	0,2227	0,2763	0,200	0,250	0,210	9,54E-10
30	1,095	307	10,40	4,01	0,75	0,2583	0,2227	0,2763	0,200	0,250	0,233	9,19E-10

480°C 8h (continuación)												
Distancia d (μm)	d/(t <sup>0.5</sup> ) (μm/min <sup>0.5</sup> )	Intensidad	% K <sub>2</sub> O	% K	C/Cb	erf Φ	erf Φ1	erf Φ2	Φ1	Φ2	Φ	D (cm <sup>2</sup> /s)
32	1,461	277	9,26	3,57	0,67	0,3417	0,3286	0,3794	0,300	0,350	0,313	9,08E-10
34	1,552	268	8,92	3,44	0,64	0,3667	0,3286	0,3794	0,300	0,350	0,337	8,81E-10
36	1,643	260	8,62	3,32	0,62	0,3889	0,3794	0,4284	0,350	0,400	0,360	8,70E-10
38	1,734	245	8,05	3,11	0,58	0,4305	0,4284	0,4755	0,400	0,450	0,402	7,75E-10
40	1,826	235	7,67	2,96	0,55	0,4583	0,4284	0,4755	0,400	0,450	0,432	7,45E-10
42	1,917	226	7,33	2,83	0,53	0,4833	0,4755	0,5205	0,450	0,500	0,459	7,28E-10
44	2,008	210	6,73	2,59	0,48	0,5278	0,5205	0,5633	0,500	0,550	0,508	6,50E-10
46	2,100	203	6,46	2,49	0,46	0,5472	0,5205	0,5633	0,500	0,550	0,531	6,51E-10
48	2,191	195	6,16	2,37	0,44	0,5694	0,5633	0,6039	0,550	0,600	0,558	6,43E-10
50	2,282	190	5,97	2,30	0,43	0,5833	0,5633	0,6039	0,550	0,600	0,575	6,57E-10
52	2,373	178	5,52	2,13	0,40	0,6167	0,6039	0,6420	0,600	0,650	0,617	6,17E-10
54	2,465	165	5,02	1,94	0,36	0,6528	0,6420	0,6778	0,650	0,700	0,665	5,72E-10
56	2,556	155	4,64	1,79	0,33	0,6805	0,6778	0,7112	0,700	0,750	0,704	5,49E-10
58	2,647	150	4,46	1,72	0,32	0,6944	0,6778	0,7112	0,700	0,750	0,725	5,56E-10
60	2,739	135	3,89	1,50	0,28	0,7361	0,7112	0,7421	0,750	0,800	0,790	5,00E-10
62	2,830	120	3,32	1,28	0,24	0,7778	0,7707	0,7970	0,850	0,900	0,863	4,48E-10
64	2,921	110	2,94	1,13	0,21	0,8055	0,7970	0,8209	0,900	0,950	0,918	4,22E-10
66	3,012	90	2,18	0,84	0,16	0,8611	0,8247	0,8802	1,000	1,100	1,066	3,33E-10
68	3,104	77	1,69	0,65	0,12	0,8972	0,8802	0,9103	1,100	1,200	1,157	3,00E-10
70	3,195	71	1,46	0,56	0,10	0,9139	0,9103	0,9340	1,200	1,300	1,215	2,88E-10



480°C 8h (continuación)												
Distancia d (μm)	d/(t <sup>0,5</sup> ) (μm/min <sup>0,5</sup> )	Intensidad	% K <sub>2</sub> O	% K	C/Cb	erf Φ	erf Φ1	erf Φ2	Φ1	Φ2	Φ	D (cm <sup>2</sup> /s)
72	3,286	64	1,20	0,46	0,09	0,9333	0,9103	0,9340	1,200	1,300	1,297	2,67E-10
74	3,378	61	1,09	0,42	0,08	0,9417	0,9340	0,9523	1,300	1,400	1,342	2,64E-10
76	3,469	55	0,86	0,33	0,06	0,9583	0,9523	0,9661	1,400	1,500	1,444	2,41E-10
78	3,560	50	0,67	0,26	0,05	0,9722	0,9661	0,9763	1,500	1,600	1,560	2,17E-10
80	3,651	45	0,48	0,18	0,03	0,9861	0,9838	0,9891	1,700	1,800	1,744	1,83E-10
82	3,743	40	0,29	0,11	0,02	1,0000						

480°C 16h												
Distancia d (μm)	d/(t <sup>0,5</sup> ) (μm/min <sup>0,5</sup> )	Intensidad	% K <sub>2</sub> O	% K	C/Cb	erf Φ	erf Φ1	erf Φ2	Φ1	Φ2	Φ	D (cm <sup>2</sup> /s)
0	0,000	400	13,92	5,37	1,00	0,0000					0,000	
2	0,065	400	13,92	5,37	1,00	0,0000					0,000	
4	0,129	399	13,88	5,36	1,00	0,0028	0,0000	0,0282	0,000	0,025	0,002	1,16E-07
6	0,194	397	13,81	5,33	0,99	0,0083	0,0000	0,0282	0,000	0,025	0,007	2,88E-08
8	0,258	395	13,73	5,30	0,99	0,0139	0,0000	0,0282	0,000	0,025	0,012	1,84E-08
10	0,323	392	13,62	5,25	0,98	0,0222	0,0000	0,0282	0,000	0,025	0,020	1,12E-08
12	0,387	389	13,50	5,21	0,97	0,0305	0,0282	0,0564	0,025	0,050	0,027	8,53E-09
14	0,452	385	13,35	5,15	0,96	0,0416	0,0282	0,0564	0,025	0,050	0,037	6,24E-09

480°C 16h (continuación)												
Distancia d (μm)	d/(t <sup>0.5</sup> ) (μm/min <sup>0.5</sup> )	Intensidad	% K <sub>2</sub> O	% K	C/Cb	erf Φ	erf Φ1	erf Φ2	Φ1	Φ2	Φ	D (cm <sup>2</sup> /s)
16	0,516	382	13,24	5,11	0,95	0,0500	0,0282	0,0564	0,025	0,050	0,044	5,66E-09
18	0,581	377	13,05	5,03	0,94	0,0639	0,0564	0,1125	0,050	0,100	0,057	4,38E-09
20	0,645	372	12,86	4,96	0,92	0,0778	0,0564	0,1125	0,050	0,100	0,069	3,64E-09
22	0,710	365	12,60	4,86	0,90	0,0972	0,0564	0,1125	0,050	0,100	0,086	2,82E-09
24	0,775	358	12,33	4,76	0,89	0,1166	0,1125	0,1680	0,100	0,150	0,104	2,32E-09
26	0,839	352	12,10	4,67	0,87	0,1333	0,1125	0,1680	0,100	0,150	0,119	2,08E-09
28	0,904	347	11,91	4,60	0,86	0,1472	0,1125	0,1680	0,100	0,150	0,131	1,97E-09
30	0,968	341	11,69	4,51	0,84	0,1639	0,1125	0,1680	0,100	0,150	0,146	1,83E-09
32	1,033	335	11,46	4,42	0,82	0,1805	0,1680	0,2227	0,150	0,200	0,161	1,70E-09
34	1,097	330	11,27	4,35	0,81	0,1944	0,1680	0,2227	0,150	0,200	0,174	1,65E-09
36	1,162	323	11,01	4,25	0,79	0,2139	0,1680	0,2227	0,150	0,200	0,192	1,53E-09
38	1,226	318	10,82	4,17	0,78	0,2278	0,2227	0,2763	0,200	0,250	0,205	1,50E-09
40	1,291	311	10,55	4,07	0,76	0,2472	0,2227	0,2763	0,200	0,250	0,223	1,40E-09
42	1,356	305	10,32	3,98	0,74	0,2639	0,2227	0,2763	0,200	0,250	0,238	1,35E-09
44	1,420	299	10,10	3,89	0,73	0,2805	0,2763	0,3286	0,250	0,300	0,254	1,30E-09
46	1,485	295	9,95	3,84	0,71	0,2917	0,2763	0,3286	0,250	0,300	0,265	1,31E-09
48	1,549	288	9,68	3,73	0,70	0,3111	0,2763	0,3286	0,250	0,300	0,283	1,25E-09
50	1,614	278	9,30	3,59	0,67	0,3389	0,3286	0,3794	0,300	0,350	0,310	1,13E-09
52	1,678	270	9,00	3,47	0,65	0,3611	0,3286	0,3794	0,300	0,350	0,332	1,06E-09
54	1,743	265	8,81	3,40	0,63	0,3750	0,3286	0,3794	0,300	0,350	0,346	1,06E-09
56	1,807	260	8,62	3,32	0,62	0,3889	0,3794	0,4284	0,350	0,400	0,360	1,05E-09
58	1,872	255	8,43	3,25	0,61	0,4028	0,3794	0,4284	0,350	0,400	0,374	1,04E-09

480°C 16h (continuación)												
Distancia d (μm)	d/(t <sup>0.5</sup> ) (μm/min <sup>0.5</sup> )	Intensidad	% K <sub>2</sub> O	% K	C/Cb	erf Φ	erf Φ1	erf Φ2	Φ1	Φ2	Φ	D (cm <sup>2</sup> /s)
60	1,936	250	8,24	3,18	0,59	0,4167	0,3794	0,4284	0,350	0,400	0,388	1,04E-09
62	2,001	243	7,98	3,08	0,57	0,4361	0,4284	0,4755	0,400	0,450	0,408	1,00E-09
64	2,066	233	7,60	2,93	0,55	0,4639	0,4284	0,4755	0,400	0,450	0,438	9,28E-10
66	2,130	226	7,33	2,83	0,53	0,4833	0,4755	0,5205	0,450	0,500	0,459	8,99E-10
68	2,195	220	7,11	2,74	0,51	0,5000	0,4755	0,5205	0,450	0,500	0,477	8,81E-10
70	2,259	215	6,92	2,67	0,50	0,5139	0,4755	0,5205	0,450	0,500	0,493	8,76E-10
72	2,324	210	6,73	2,59	0,48	0,5278	0,5205	0,5633	0,500	0,550	0,508	8,70E-10
74	2,388	198	6,27	2,42	0,45	0,5611	0,5205	0,5633	0,500	0,550	0,547	7,93E-10
76	2,453	190	5,97	2,30	0,43	0,5833	0,5633	0,6039	0,550	0,600	0,575	7,59E-10
78	2,517	182	5,67	2,18	0,41	0,6055	0,6039	0,6420	0,600	0,650	0,602	7,28E-10
80	2,582	173	5,33	2,05	0,38	0,6305	0,6039	0,6420	0,600	0,650	0,635	6,89E-10
82	2,647	159	4,80	1,85	0,34	0,6694	0,6420	0,6778	0,650	0,700	0,688	6,16E-10
84	2,711	150	4,46	1,72	0,32	0,6944	0,6778	0,7112	0,700	0,750	0,725	5,83E-10
86	2,776	145	4,27	1,64	0,31	0,7083	0,6778	0,7112	0,700	0,750	0,746	5,77E-10
88	2,840	140	4,08	1,57	0,29	0,7222	0,7112	0,7421	0,750	0,800	0,768	5,70E-10
90	2,905	132	3,77	1,45	0,27	0,7444	0,7421	0,7707	0,800	0,850	0,804	5,44E-10
92	2,969	124	3,47	1,34	0,25	0,7667	0,7421	0,7707	0,800	0,850	0,843	5,17E-10
94	3,034	115	3,13	1,21	0,22	0,7917	0,7707	0,7970	0,850	0,900	0,890	4,84E-10
96	3,098	109	2,90	1,12	0,21	0,8083	0,7970	0,8209	0,900	0,950	0,924	4,69E-10
98	3,163	104	2,71	1,05	0,19	0,8222	0,8209	0,8247	0,950	1,000	0,967	4,45E-10
100	3,227	99	2,52	0,97	0,18	0,8361	0,8247	0,8802	1,000	1,100	1,021	4,17E-10
102	3,292	96	2,41	0,93	0,17	0,8444	0,8247	0,8802	1,000	1,100	1,036	4,21E-10

480°C 16h (continuación)												
Distancia d (μm)	$d/(t^{0.5})$ (μm/min <sup>0.5</sup> )	Intensidad	% K <sub>2</sub> O	% K	C/Cb	erf Φ	erf Φ1	erf Φ2	Φ1	Φ2	Φ	D (cm <sup>2</sup> /s)
104	3,357	80	1,80	0,69	0,13	0,8889	0,8802	0,9103	1,100	1,200	1,129	3,68E-10
106	3,421	73	1,54	0,59	0,11	0,9083	0,8802	0,9103	1,100	1,200	1,193	3,42E-10
108	3,486	64	1,20	0,46	0,09	0,9333	0,9103	0,9340	1,200	1,300	1,297	3,01E-10
110	3,550	59	1,01	0,39	0,07	0,9472	0,9340	0,9523	1,300	1,400	1,372	2,79E-10
112	3,615	50	0,67	0,26	0,05	0,9722	0,9661	0,9763	1,500	1,600	1,560	2,24E-10
114	3,679	45	0,48	0,18	0,03	0,9861	0,9838	0,9891	1,700	1,800	1,744	1,86E-10
116	3,744	40	0,29	0,11	0,02	1,0000						

480°C 24h												
Distancia d (μm)	$d/(t^{0.5})$ (μm/min <sup>0.5</sup> )	Intensidad	% K <sub>2</sub> O	% K	C/Cb	erf Φ	erf Φ1	erf Φ2	Φ1	Φ2	Φ	D (cm <sup>2</sup> /s)
0	0,000	400	13,92	5,37	1,00	0,0000					0,000	
2	0,053	400	13,92	5,37	1,00	0,0000					0,000	
4	0,105	399,5	13,90	5,36	1,00	0,0014	0,0000	0,0282	0,000	0,025	0,001	3,14E-07
6	0,158	399	13,88	5,36	1,00	0,0028	0,0000	0,0282	0,000	0,025	0,002	1,74E-07
8	0,211	398	13,85	5,34	0,99	0,0055	0,0000	0,0282	0,000	0,025	0,005	7,69E-08
10	0,264	395	13,73	5,30	0,99	0,0139	0,0000	0,0282	0,000	0,025	0,012	1,91E-08
12	0,316	393	13,66	5,27	0,98	0,0194	0,0000	0,0282	0,000	0,025	0,017	1,41E-08
14	0,369	390	13,54	5,22	0,97	0,0278	0,0000	0,0282	0,000	0,025	0,025	9,37E-09
16	0,422	387	13,43	5,18	0,96	0,0361	0,0282	0,0564	0,025	0,050	0,032	7,24E-09
18	0,474	384	13,32	5,14	0,96	0,0444	0,0564	0,1125	0,050	0,100	0,039	6,06E-09

480°C 24h (continuación)												
Distancia d (μm)	$d/(t^{0,5})$ (μm/min <sup>0,5</sup> )	Intensidad	% K <sub>2</sub> O	% K	C/Cb	erf Φ	erf Φ1	erf Φ2	Φ1	Φ2	Φ	D (cm <sup>2</sup> /s)
20	0,527	380	13,16	5,08	0,95	0,0555	0,0564	0,1125	0,050	0,100	0,049	4,78E-09
22	0,580	376	13,01	5,02	0,93	0,0666	0,0564	0,1125	0,050	0,100	0,059	4,01E-09
24	0,632	371	12,82	4,95	0,92	0,0805	0,0564	0,1125	0,050	0,100	0,072	3,26E-09
26	0,685	367	12,67	4,89	0,91	0,0916	0,0564	0,1125	0,050	0,100	0,081	2,95E-09
28	0,738	364	12,56	4,84	0,90	0,1000	0,0564	0,1125	0,050	0,100	0,089	2,87E-09
30	0,791	359	12,37	4,77	0,89	0,1139	0,1125	0,1680	0,100	0,150	0,101	2,54E-09
32	0,843	354	12,18	4,70	0,87	0,1278	0,1125	0,1680	0,100	0,150	0,114	2,29E-09
34	0,896	349	11,99	4,62	0,86	0,1416	0,1125	0,1680	0,100	0,150	0,126	2,10E-09
36	0,949	344	11,80	4,55	0,85	0,1555	0,1125	0,1680	0,100	0,150	0,139	1,95E-09
38	1,001	338	11,57	4,46	0,83	0,1722	0,1680	0,2227	0,150	0,200	0,154	1,77E-09
40	1,054	334	11,42	4,41	0,82	0,1833	0,1680	0,2227	0,150	0,200	0,164	1,72E-09
42	1,107	327	11,16	4,30	0,80	0,2028	0,1680	0,2227	0,150	0,200	0,182	1,54E-09
44	1,160	320	10,89	4,20	0,78	0,2222	0,1680	0,2227	0,150	0,200	0,200	1,41E-09
46	1,212	314	10,66	4,11	0,77	0,2389	0,2227	0,2763	0,200	0,250	0,215	1,32E-09
48	1,265	307	10,40	4,01	0,75	0,2583	0,2227	0,2763	0,200	0,250	0,233	1,23E-09
50	1,318	300	10,13	3,91	0,73	0,2778	0,2763	0,3286	0,250	0,300	0,251	1,14E-09
52	1,370	293	9,87	3,81	0,71	0,2972	0,2763	0,3286	0,250	0,300	0,270	1,07E-09
54	1,423	285	9,57	3,69	0,69	0,3194	0,2763	0,3286	0,250	0,300	0,291	9,95E-10
56	1,476	278	9,30	3,59	0,67	0,3389	0,3286	0,3794	0,300	0,350	0,310	9,44E-10
58	1,528	270	9,00	3,47	0,65	0,3611	0,3286	0,3794	0,300	0,350	0,332	8,83E-10
60	1,581	261	8,66	3,34	0,62	0,3861	0,3794	0,4284	0,350	0,400	0,357	8,18E-10
62	1,634	253	8,36	3,22	0,60	0,4083	0,3794	0,4284	0,350	0,400	0,380	7,72E-10

480°C 24h (continuación)												
Distancia d (μm)	d/(t <sup>0.5</sup> ) (μm/min <sup>0.5</sup> )	Intensidad	% K <sub>2</sub> O	% K	C/Cb	erf Φ	erf Φ1	erf Φ2	Φ1	Φ2	Φ	D (cm <sup>2</sup> /s)
64	1,687	244	8,01	3,09	0,58	0,4333	0,4284	0,4755	0,400	0,450	0,405	7,22E-10
66	1,739	235	7,67	2,96	0,55	0,4583	0,4284	0,4755	0,400	0,450	0,432	6,76E-10
68	1,792	225	7,29	2,81	0,52	0,4861	0,4755	0,5205	0,450	0,500	0,462	6,27E-10
70	1,845	215	6,92	2,67	0,50	0,5139	0,4755	0,5205	0,450	0,500	0,493	5,84E-10
72	1,897	211	6,76	2,61	0,49	0,5250	0,5205	0,5633	0,500	0,550	0,505	5,88E-10
74	1,950	201	6,39	2,46	0,46	0,5528	0,5205	0,5633	0,500	0,550	0,538	5,48E-10
76	2,003	192	6,05	2,33	0,43	0,5778	0,5633	0,6039	0,550	0,600	0,568	5,18E-10
78	2,055	182	5,67	2,18	0,41	0,6055	0,6039	0,6420	0,600	0,650	0,602	4,86E-10
80	2,108	172	5,29	2,04	0,38	0,6333	0,6039	0,6420	0,600	0,650	0,639	4,54E-10
82	2,161	163	4,95	1,91	0,36	0,6583	0,6420	0,6778	0,650	0,700	0,673	4,30E-10
84	2,214	155	4,64	1,79	0,33	0,6805	0,6778	0,7112	0,700	0,750	0,704	4,12E-10
86	2,266	148	4,38	1,69	0,31	0,7000	0,6778	0,7112	0,700	0,750	0,733	3,98E-10
88	2,319	140	4,08	1,57	0,29	0,7222	0,7112	0,7421	0,750	0,800	0,768	3,80E-10
90	2,372	133	3,81	1,47	0,27	0,7417	0,7112	0,7421	0,750	0,800	0,799	3,67E-10
92	2,424	126	3,55	1,37	0,25	0,7611	0,7421	0,7707	0,800	0,850	0,833	3,53E-10
94	2,477	119	3,28	1,26	0,24	0,7805	0,7707	0,7970	0,850	0,900	0,869	3,39E-10
96	2,530	113	3,05	1,18	0,22	0,7972	0,7970	0,8209	0,900	0,950	0,900	3,29E-10
98	2,583	108	2,86	1,10	0,21	0,8111	0,7970	0,8209	0,900	0,950	0,930	3,22E-10
100	2,635	103	2,68	1,03	0,19	0,8250	0,8247	0,8802	1,000	1,100	1,001	2,89E-10
102	2,688	99	2,52	0,97	0,18	0,8361	0,8247	0,8802	1,000	1,100	1,021	2,89E-10
104	2,741	95	2,37	0,91	0,17	0,8472	0,8247	0,8802	1,000	1,100	1,041	2,89E-10
106	2,793	92	2,26	0,87	0,16	0,8555	0,8247	0,8802	1,000	1,100	1,056	2,92E-10

480°C 24h (continuación)												
Distancia d (μm)	$d/(t^{0.5})$ (μm/min <sup>0.5</sup> )	Intensidad	% K <sub>2</sub> O	% K	C/Cb	erf Φ	erf Φ1	erf Φ2	Φ1	Φ2	Φ	D (cm <sup>2</sup> /s)
108	2,846	88	2,11	0,81	0,15	0,8667	0,8247	0,8802	1,000	1,100	1,076	2,92E-10
110	2,899	84	1,96	0,75	0,14	0,8778	0,8802	0,9103	1,100	1,200	1,092	2,94E-10
112	2,951	79	1,77	0,68	0,13	0,8917	0,8802	0,9103	1,100	1,200	1,138	2,80E-10
114	3,004	75	1,62	0,62	0,12	0,9028	0,9103	0,9340	1,200	1,300	1,168	2,76E-10
116	3,057	71	1,46	0,56	0,10	0,9139	0,9103	0,9340	1,200	1,300	1,215	2,64E-10
118	3,110	68	1,35	0,52	0,10	0,9222	0,9103	0,9340	1,200	1,300	1,250	2,58E-10
120	3,162	64	1,20	0,46	0,09	0,9333	0,9340	0,9523	1,300	1,400	1,296	2,48E-10
122	3,215	61	1,09	0,42	0,08	0,9417	0,9340	0,9523	1,300	1,400	1,342	2,39E-10
124	3,268	57	0,93	0,36	0,07	0,9528	0,9523	0,9661	1,400	1,500	1,403	2,26E-10
126	3,320	54	0,82	0,31	0,06	0,9611	0,9523	0,9661	1,400	1,500	1,464	2,14E-10
128	3,373	52	0,74	0,29	0,05	0,9667	0,9661	0,9763	1,500	1,600	1,506	2,09E-10
130	3,426	50	0,67	0,26	0,05	0,9722	0,9661	0,9763	1,500	1,600	1,560	2,01E-10
132	3,479	48	0,59	0,23	0,04	0,9778	0,9763	0,9838	1,600	1,700	1,620	1,92E-10
134	3,531	46	0,52	0,20	0,04	0,9833	0,9763	0,9838	1,600	1,700	1,694	1,81E-10
136	3,584	44	0,44	0,17	0,03	0,9889	0,9838	0,9891	1,700	1,800	1,796	1,66E-10
138	3,637	42	0,37	0,14	0,03	0,9944	0,9928	0,9953	1,900	2,000	1,966	1,43E-10
140	3,689	41	0,33	0,12	0,02	0,9972	0,9953	0,9981	2,000	2,200	2,137	1,24E-10
142	3,742	40	0,29	0,11	0,02	1,0000						